ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. CLUSIUS · C. WAGNER

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE



189. BAND HEFT 3 AUGUST 1941

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

K. Clusius, W. Kölsch und *L. Waldmann*, Isotopentrennung und Verbrennungsmechanismus in aufsteigenden H_2—D_2-Flammen. (Mit 7 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 10. 5. 41) 13

Karl Klein, Hermann Stage und *Georg R. Schultze*, Feinfraktionierkolonne ganz aus Glas unter Verwendung von Mehrkammerrohren. (Mit 5 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 16. 6. 41) 16

Th. Schoon und *E. Beger*, Einfluß von Trägerstruktur und Herstellungsverfahren auf *Pt*-Katalysatoren. (Mit 16 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 10. 5. 41) 1

H.-J. Schumacher und *W. Thürauf*, Die photochemische Chlorierung und die durch Chlor sensibilisierte Oxydation von Pentachloräthan. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 10. 5. 41) 1

Bücherschau.

W. Hückel, Lehrbuch der Chemie. Band 1: Anorganische Chemie. 2. Auflage . . . .

Wilhelm Eitel, Physikalische Chemie der Silikate. 2., völlig neubearbeitete Auflage . . . . .

H. Sirk, Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker, eine Einführung in die Anwendungen der höheren Mathematik . . . .

A. Schulze, Metallische Werkstoffe für Thermoelemente. Beiträge zur Wirtschaft, Wissenschaft und Technik der Metalle und ihrer Legierungen. Heft 10 . . . .

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

K. Clusius und *H. Ulmke*, Die Mischungslücke des Systems Methylacetat-Schwefelkohlenstoff. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 21. 7. 41.)

G. Jander und *Heinz Möhr*, Über das Diffusionsvermögen und die Hydrolyse von Yttrium- und Cer(III)-salzen in wässrigen Lösungen verschiedener H^+. (Eingegangen am 19. 7. 41.)

Fritz Endermann, Betrachtungen über die Struktur der Imido-Porphyrine im Zusammenhang mit den Phthalocyaninen. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 23. 7. 41.)

Á. v. Kiß und *E. Major*, Zur Lichtabsorption von Kobaltthiosulfatlösungen. (Mit 3 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 18. 7. 41.)

Erwin Steuer, Assoziation und Solvatation bei Cellulosederivaten in organischen Flüssigkeiten. I. (Osmotische Messungen.) (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 25. 7. 41.)

Ernst Jenckel, Zur Systematik der Mischpolymerisate. (Mit 10 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 28. 7. 41.)

Erwin Steuer, Assoziation und Solvatation bei Cellulosederivaten in organischen Flüssigkeiten. II. (Viskosimetrische Messungen.) (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 25. 7. 41.)

Franziska Pruckner und *Henning v. Dobeneck*, Über die Absorptionspektren der Pyrrolfarbstoffe. III. (Mit 8 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 30. 7. 41.)

Isotopentrennung und Verbrennungsmechanismus in aufsteigenden H_2-D_2-Flammen *) [1].

Von

K. Clusius, W. Kölsch und L. Waldmann.

(Mit 7 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 10. 5. 41.)

Auf Grund umfangreicher Versuche über aufsteigende Flammen in H_2-O_2-, D_2-O_2- und $H_2-D_2-O_2$-Gemischen konnten wir die Diffusionshypothese von Harteck für den Verbrennungsmechanismus prüfen und im einzelnen folgende Ergebnisse erhalten:

1. Die untere Zündgrenze liegt bei 600 mm Gesamtdruck in einem geschlossenen, zylindrischen Verbrennungsraum für H_2 bei 3·80%, für D_2 bei 5·30% und für H_2-D_2-Gemische (1:1 wurde stets verwendet) bei 4·55%.

2. Die verschiedene Aktivierungswärme und Stoßzahl für die beiden Wasserstoffisotope sind zur Erklärung dieses Unterschiedes nicht ausreichend.

3. Unter Berücksichtigung der Eigenschaften des Frischgasgemisches sollten sich bei reiner Diffusion an der Zündgrenze die Wasserstoffkonzentrationen umgekehrt wie ihre Diffusionskoeffizienten gegen Sauerstoff verhalten. Es ergibt sich

$$\frac{c_D}{c_H} = \frac{5{\cdot}30}{3{\cdot}80} = 1{\cdot}39; \quad \frac{D_H}{D_D} = 1{\cdot}37_5.$$

Die gute Übereinstimmung spricht dafür, daß vorwiegend ein Diffusionsvorgang an der Zündgrenze die Flamme unterhält.

4. Aus einem $H_2-D_2-O_2$-Gemisch verbrennt die Flamme bevorzugt das leichte Isotop, während das schwere im Restgas sich anreichert. Auch dieser Befund ist nur durch Diffusion zu erklären. Der Trennfaktor für den Gasrest steigt bei 9·2% Gesamtwasserstoff bis 2·3 an, für das Verbrennungswasser liegt er bei 4·55% Gesamtwasserstoff bei 0·77.

5. Aus dem Trennfaktor lassen sich das relative Flammenvolumen und der diffundierende Anteil des verbrennenden Wasserstoffes berechnen, so daß erstmalig eine quantitative Trennung des unmittelbar erfaßten und durch Diffusion in die Flammenfront gelangenden Frischgases möglich ist. Damit sind die Verbrennungsvorgänge an der unteren Zündgrenze des Wasserstoffes bei der Zündung von unten weitgehend aufgeklärt.

6. Eine allgemeine Verwendung aufsteigender Flammen zur Isotopentrennung erscheint wegen des schlechten Wirkungsgrades des Verfahrens jedoch aussichtslos.

---

*) Herrn Professor Bodenstein zum 70. Geburtstag gewidmet. [1]) D 19.

Aufgabenstellung.

1. Die untere Zündgrenze des Wasserstoffes zeigt eine auffällige Besonderheit, die von Coward und Brinslay aufgefunden wurde[1]. In einem senkrecht gestellten Rohr kann nämlich eine Flamme in einer Mischung von 4% Wasserstoff mit Luft (oder Sauerstoff) aufsteigen, wenn die Zündung am unteren Ende der Gassäule erfolgt; bei der Zündung von oben ist dagegen mehr Wasserstoff, etwa 9%, erforderlich, damit eine stetig nach unten fortschreitende Flamme zustande kommt. Die Zündgrenze ist also, was sonst in dieser krassen Form nicht beobachtet wird, von der Lage der Zündstelle in der Gassäule abhängig.

Überraschend ist weiter die Tatsache, daß bei der vollständigen Verbrennung von 4% H_2 in Luft die Temperatur unter Berücksichtigung der Wärmekapazität der Gase von 20° C höchstens auf 350° C steigen kann; bei dieser Temperatur sind aber Wasserstoff und Sauerstoff nebeneinander noch beständig, so daß die Voraussetzungen zur Fortpflanzung der Flamme zu fehlen scheinen. Eine freiwillige Zündung ihrer Mischung erfolgt bestenfalls bei 550° C, also erst 200° höher[2]. Noch paradoxer ist aber die Feststellung, daß die aufsteigende Flamme bei einem Gehalt von 4·3% H_2 nur einen Bruchteil dieses Wasserstoffes, rund $^1/_{10}$, verbrennt, so daß die mittlere Temperatur der Gassäule überhaupt nur auf 50° bis 60° C steigt.

2. Eine Erklärung für dieses merkwürdige Verhalten hat zuerst Harteck gegeben, indem er die Aufmerksamkeit auf die gute Diffusionsfähigkeit des Wasserstoffes lenkte. Danach muß man sich vorstellen, daß in der Nähe der Zündstelle, etwa eines Funkens, eine Teilverbrennung stattfindet. Der gebildete heiße Gasball steigt in der kalten, spezifisch schwereren Gasmasse auf und wird dauernd auf hoher Temperatur durch einen Strom des leichtbeweglichen Wasserstoffes erhalten, der zur Ballgrenze diffundiert und in dieser verbrennt. Goldmann konnte durch Versuche diese Deutung stützen[3].

Besonders schlagend wird die entscheidende Rolle, die die Diffusion spielt, dargetan, wenn man den leichten Wasserstoff mit schwerem vertauscht. Für das schwere Isotop ist die Beweglichkeit im Sauerstoff annähernd um $\sqrt{2}$mal geringer, und die entsprechend ver-

---

[1]) H. F. Coward und F. Brinslay, J. chem. Soc. London **105** (1914) 1859.

[2]) Siehe z. B. W. Jost, Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen. Berlin: Julius Springer 1939. S. 32ff.

[3]) F. Goldmann, Z. physik. Chem. (B) **5** (1929) 307.

minderte Zufuhr in die Flammenfront muß durch eine passende Erhöhung der Deuteriumkonzentration ausgeglichen werden. Tatsächlich erhält man eine aufsteigende Flamme erst bei einem Gehalt von 5·65% D_2, während für den gleichen Effekt, wie erwähnt, schon 3·85% H_2 ausreichen[1]). Das Verhältnis beider Konzentrationen $5{\cdot}65/3{\cdot}85 = 1{\cdot}47$ entspricht so nahe dem Wert $\sqrt{2} = 1{\cdot}41$, wie man es bei der Schwierigkeit der Versuche und der experimentellen Unsicherheit der Zündgrenzen nur erwarten kann.

Indessen ist die Deutung dieses Ergebnisses und der Schluß, daß es eine Bestätigung der HARTECKschen Hypothese darstellt, nicht unwidersprochen geblieben. Von befreundeter Seite wurde der eine von uns darauf aufmerksam gemacht, daß die für H_2 und D_2 um die Differenz der Nullpunktsenergien verschiedene Aktivierungswärme dabei nicht berücksichtigt ist, daß also die ungefähre Übereinstimmung durchaus zufälliger Natur sein könnte. Wir werden im folgenden diesen Einwand entkräften und zeigen, daß die Diffusionstheorie die alten und inzwischen gefundene neue Tatsachen zwanglos zu erklären vermag.

3. Um weiteren Aufschluß über den Ernährungsmechanismus aufsteigender Wasserstoffflammen zu erhalten, lag es nahe, die Zündversuche auch auf Wasserstoff—Deuterium-Gemische auszudehnen. Die Lage der Zündgrenze konnte dabei nur untergeordnetes Interesse beanspruchen. Wichtiger war die Feststellung, ob durch die Flamme eine teilweise Entmischung des zunächst homogenen Rohrinhaltes erfolgte oder nicht. Spielte die Diffusion bei der Ernährung der Flammenfront die Hauptrolle, so mußte das leichte Isotop rascher in die Reaktionszone hineindiffundieren als das schwere. Es mußte dann vorzugsweise verbrennen und im gebildeten Wasser sich anreichern, während das schwere Isotop in dem von der Flamme nicht erfaßten Gasrest überwiegend zurückbleiben sollte. Man würde mit anderen Worten durch die teilweise Verbrennung des Wasserstoffgemisches eine partielle Isotopentrennung herbeiführen können.

Einige Versuche hat der eine von uns mit Herrn GUTSCHMIDT schon 1934 in Göttingen angestellt; die Isotopenanalysen machten damals freundlicherweise die Herren SACHSSE und BRATZLER mit dem von ihnen entwickelten Analysenverfahren[2]). Die Versuche sprachen

[1]) K. CLUSIUS und H. GUTSCHMIDT, Naturwiss. **22** (1934) 693, und Z. Elektrochem. **42** (1936) 498. [2]) H. SACHSSE und K. BRATZLER, Z. physik. Chem. (A) 171 (1934) 331.

durchaus für eine Entmischung in dem erwarteten Sinne. Die Fehlerquellen dieser ersten wenigen Versuche waren aber noch so zahlreich, daß wir eine Mitteilung unterlassen haben, bis neue Ergebnisse vorlagen. Das ist jetzt der Fall.

4. Inzwischen konnte man sich noch einige Gedanken über alle Umstände machen, die zu dem Trenneffekt beizutragen vermögen. Außer der gewöhnlichen Diffusion war die Möglichkeit gegeben, daß die Thermodiffusion einen Anteil an der Entmischung haben konnte. Überlegt man, daß die Dicke der Brennzone in der Größenordnung von $2 \cdot 10^{-2}$ cm liegt und daß die Flammentemperatur rund 2000° C beträgt, so erhält man den enormen Temperaturgradienten von 10^5 Grad/cm in der Flammenfront. Es schien durchaus möglich, daß der leichte Wasserstoff — abgesehen von der gewöhnlichen Diffusion — noch zusätzlich durch Thermodiffusion in die Flamme hineingezogen wird; wir werden diesen Punkt auch in der vorliegenden Arbeit später diskutieren müssen.

Jedenfalls hatten die erwähnten Versuche eine nähere Beschäftigung mit der Thermodiffusion und den für sie charakteristischen Entmischungserscheinungen zur Folge. Zunächst wurde eine mit Flammen arbeitende Anordnung zur Isotopentrennung ersonnen, deren Ausführung unterblieb, als die Grundidee des Trennrohrverfahrens auftauchte. Darüber haben wir schon ausführlicher berichtet[1]).

Versuchsanordnung und Versuchsdurchführung.

1. Der Nachweis des gesuchten Effektes ist an die Voraussetzung geknüpft, daß während der Versuchsdauer und der für die Trennung der Reaktionsprodukte notwendigen Zeit kein isotoper Austausch erfolgt, der eine etwaige Entmischung wieder rückgängig macht. Gerade bei der vorliegenden Art der Wasserstoffverbrennung konnte man hoffen, diese Bedingung erfüllt zu sehen. Denn die unmittelbar nach dem Vorbeistreichen der Flamme einsetzende turbulente Durchmischung drückt die durchschnittliche Temperatur des Gases sehr schnell soweit herab, daß alle Radikale und sonstigen Kettenträger, also auch H-Atome, verschwinden. Ferner ist bekannt, daß ein merklicher Austausch der Wasserstoffisotope zwischen Wasserstoff und Wasser infolge einer Aktivierungswärme von 65 kcal bei Zimmer-

[1]) K. Clusius und G. Dickel, Naturwiss. **26** (1938) 546; Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 397, 451; (B) **48** (1940) 50.

temperatur an die Anwesenheit von Katalysatoren geknüpft ist, die man eben vermeiden muß[1]). Die benutzte Anordnung ist auf Abb. 1 angegeben.

2. Das Verbrennungsgefäß V besteht aus einem 1 m langen Messingrohr von 10 cm Durchmesser und hat einen Inhalt von 8·21 l. Es ist oben und unten durch eingelötete Messinghalbkugeln verschlossen. In der oberen Halbkugel steckt in einem eingelöteten Messingröhrchen ein Thermometer Th, um die Temperaturerhöhung nach jeder Zündung abzulesen. Man kann sich so überzeugen, daß die Flamme das Rohr wirklich durchlaufen hat. In die untere Halbkugel ist die Zündstrecke F eingebaut. Dazu dienen die auf 8 mm genäherten Enden zweier isoliert eingeführter Kupferdrähte. Sie werden zur Zündung mit einem 10-kV-Transformator, der am Wechselstromnetz hängt, etwa 1 Sekunde lang verbunden, wobei eine kräftige, lichtbogenähnliche Entladung zwischen ihnen übergeht. In der Mitte des Rohres ist seitlich ein kurzes 10 mm weites Messingrohr eingelötet, in das ein Glasschliff gekittet ist, der über den Hahn H_1 mit der übrigen Apparatur in Verbindung steht.

3. Die Durchführung eines Versuches gestaltet sich folgendermaßen. Zunächst wird in der 1·265 l fassenden Pipette P ein Wasserstoff—Deuterium-Gemisch genau bekannter Zusammensetzung hergestellt. Dazu läßt man zuerst Deuterium bis zu einem bestimmten Druck eintreten, der an dem Manometer M_1 mit einem Kathetometer abgelesen wird. Dann wird nach Schließen von H_4 das in den Leitungen befindliche Deuterium weggepumpt und leichter Wasserstoff bei einem Druck aufgegeben, der höher als der in P vorhandene Deuteriumdruck ist. H_4 wird geöffnet und durch H_8 das richtige Quantum leichter Wasserstoff nachgefüllt, H_4 geschlossen und der Druck an M_1 wieder abgelesen. In P befindet sich dann ein Deuterium—Wasserstoff-Gemisch bekannter Zusammensetzung und bekannten Druckes. Dieses bleibt etwa $^1/_2$ Stunde zur völligen Durchmischung stehen, wobei P mit dem unteren Ende in heißes Wasser taucht, um Konvektion im Gas hervorzurufen. Inzwischen wird der leichte Wasserstoff aus den Rohrleitungen weggepumpt. Nach dem Erkalten von P expandiert man den Inhalt durch die geöffneten Hähne H_1 und H_3 in das Verbrennungsrohr; H_1 wird darauf geschlossen. Aus dem bekannten Druck in P und den bekannten Volumina der Rohrleitungen sowie

[1]) Siehe z. B. K. F. Bonhoeffer, F. Bach und E. Fajans, Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 313.

von V und P, kann der Wasserstoffdruck in V unmittelbar berechnet werden. In manchen Fällen läßt man den in P befindlichen Gasrest noch in eine Analysenpipette P_a strömen, um die Zusammensetzung des Ausgangsgemisches mit der Gaswaage zu kontrollieren. Nachdem die Leitungen wiederum evakuiert sind, wird Sauerstoff zugelassen

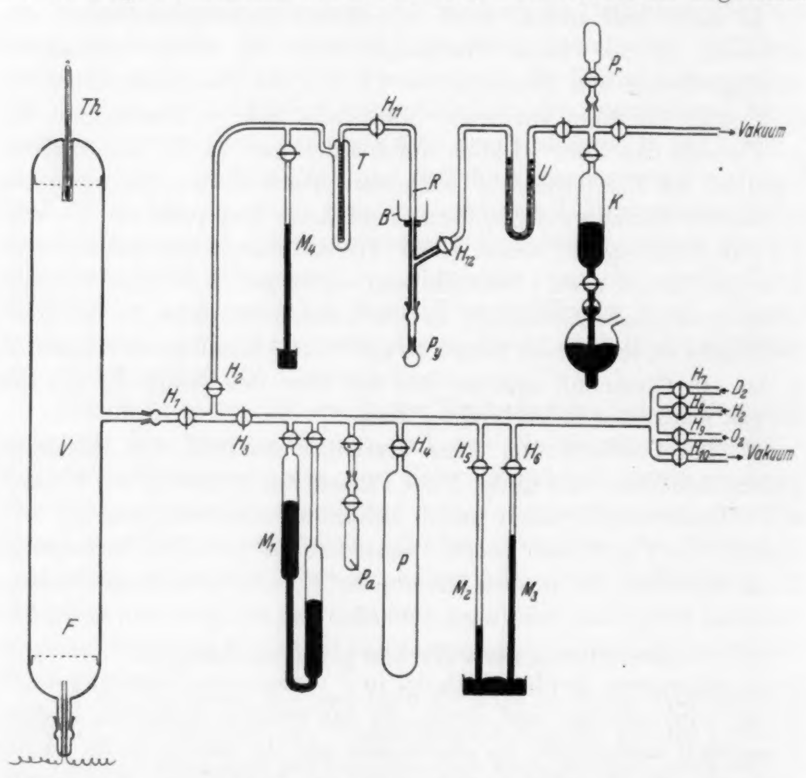


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Ermittlung der an der unteren Zündgrenze bei aufsteigenden Wasserstoffflammen stattfindenden Isotopentrennung.

und dessen Druck am Manometer M_2 verfolgt. Auch H_1 wird erst geöffnet, wenn der O_2-Druck in den Zuleitungen größer als in V ist; es wird stets bis zu einem Gesamtdruck von 600 mm *Hg*, der an den Manometern M_2 und M_3 abgelesen wird, eingefüllt.

4. Das nun in V eingesperrte Ausgangsgemisch wird durch kurzes seitliches Erwärmen des Verbrennungsrohres mit einer Flamme gut durchmischt und $^1/_2$ Stunde nach dem Erkalten gezündet. Die Zusammensetzung des Restwasserstoffes wird mit einer Gaswaage,

die des Verbrennungswassers durch Dichtebestimmung mit einem kleinen Pyknometer ermittelt. Dazu müssen die Reaktionsprodukte getrennt werden. Zunächst läßt man sie unter Beobachtung des Manometers M_4 sehr langsam in die Ausfriertasche T eintreten, die mit flüssigem Wasserstoff gekühlt ist; im oberen Teil von T setzt sich Wasser als Reif und im mittleren kristallisierter Sauerstoff ab, während der Wasserstoff gasförmig bleibt. Man kann sofort überlegen, daß der Wasserstoffpartialdruck in V nach einer Verbrennung — besonders bei höheren Wasserstoffgehalten — nur noch klein ist. Enthält beispielsweise das Ausgangsgemisch 8% Wasserstoff, so verbrennen rund 90%, und das Restgas hat bei dem immer benutzten Ausgangsdruck von 600 mm *Hg* nur noch einen Wasserstoffteildruck von 4 bis 5 mm *Hg*; bei 9% sogar nur etwa 1 mm *Hg*. Es ist aber sehr günstig, daß sich in T tatsächlich 20 bis 30mal höhere Wasserstoffdrucke einstellen, da das unkondensierbare Wasserstoffpolster in T durch das aus V nachdrückende Gemisch komprimiert wird. Sobald Gleichgewicht eingetreten ist, wird der Wasserstoff über die Hähne H_{11} und H_{12} sowie das enge, mit flüssigem Wasserstoff gekühlte Rohr U, das etwa mechanisch mitgerissene und wieder verdampfte Sauerstoffkriställchen zurückhält, in die Töpler-Pumpe K gesaugt und in die Pipette P_r gepumpt.

Ist der Restwasserstoff gewonnen, so wird H_{11} geschlossen und der Inhalt von T in das Verbrennungsrohr zurückverdampft, dann wieder mit flüssiger Luft gekühlt und nun durch vorsichtiges Öffnen von H_{11} der Sauerstoff weggepumpt, während das Verbrennungswasser in T quantitativ zurückbleibt. Das innere Rohr von T ist im unteren Teil mit einer Feinsilberspirale und im oberen mit einem dünnen Feingoldblech ausgefüllt, um bei der jetzt folgenden Wasserdestillation alle Spuren Quecksilber zurückzuhalten, die die Analyse verfälschen würden. Um das Pyknometer P_y zu füllen, wird das in T befindliche Wasser in das Rohr R destilliert, indem man den Becher B mit flüssigem Propan kühlt. Nach dem Auftauen läuft das Wasser unmittelbar in das Pyknometer ab und füllt es bis über die Marke auf.

Verzichtet man auf die Analyse des Restwasserstoffes und beschränkt man sich auf die Dichtebestimmung des gebildeten Wassers, so entfällt die Verwendung von flüssigem Wasserstoff; die Falle T wird dann sogleich mit flüssiger Luft gekühlt und nur das Wasser ausgefroren. Eine Reihe von Versuchen sind nach diesem vereinfachten Verfahren ausgeführt worden.

Analyse der Reaktionsprodukte.

a) Dichtebestimmung des Verbrennungswassers.

1. Die Form der Pyknometer geht aus Abb. 2 hervor. Das kuglige Gefäß war an eine 0·1 mm weite Kapillare angeblasen, in deren Mitte eine sehr feine ringförmige Marke *M* eingeätzt war. Die Kapillare endigte in einem $^{3}/_{10}$-Mantelschliff, der nur am äußersten Rande gefettet wurde. Es ist bekanntlich sehr schwierig, ein so winziges Pyknometer bei einer bestimmten Temperatur genau bis zur Marke zu füllen. Wir haben mit einem einfachen Kunstgriff die richtige Füllung folgendermaßen erreicht. Nach dem Abziehen des Pyknometers von der Apparatur wurde der Schliff vom Fett gereinigt und der größte Teil des überstehenden Wassers mit einem feinen Röhrchen weggesaugt, so daß nur noch die Kapillare gefüllt war. Die Glaswände blieben dabei natürlich feucht. Dann hingen wir das Pyknometer an einer Platinschlinge frei in einen kleinen Glaszylinder, dessen Boden mit einigen Körnchen Chlorcalcium bedeckt war. Der Zylinder stand in einem thermisch isolierten Gefäß mit einem Sehschlitz, durch das auf $25·00 \pm 0·03°$ temperiertes Wasser gepumpt wurde. In dem Glaszylinderchen bildete sich ein Diffusionsgefälle an Wasserdampf aus, so daß die Pyknometerflüssigkeit zu verdunsten begann. Erst trockneten die Wände von oben her ab, dann fing der Flüssigkeitsmeniscus in der Kapillare zu fallen an und in dem genau beobachteten Augenblick, in dem er die Marke erreichte, wurde das nun richtig gefüllte Pyknometer herausgenommen und verschlossen.

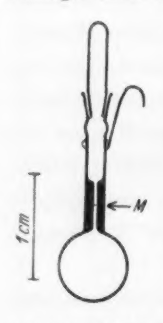


Abb. 2. Mikropyknometer.

Auch für organische Flüssigkeiten ist dieses Verfahren anwendbar, wenn der Dampfdruck bei Zimmertemperatur nicht gar zu klein ist. Das Chlorcalcium wird dazu durch Aktivkohle oder Silicagel ersetzt.

2. Die bei der Verbrennung anfallende Wassermenge liegt zwischen 0·01 und 0·4 g. Es ist zwecklos, das Pyknometer kleiner als 0·05 cm³ zu wählen, da die Bestimmung sonst zu ungenau wird. Günstig wirkt es sich aus, daß die größten Dichteänderungen gerade bei den kleinsten Wassermengen auftreten. Vier verschiedene Pyknometer wurden verwendet; einen Überblick über Fassungsvermögen und Reproduzierbarkeit der Wägungen gibt folgende Zusammenstellung:

P_1	P_2	P_3	P_4
$0{\cdot}1178_7$ g	$0{\cdot}1818_3$ g	$0{\cdot}1522_7$ g	$0{\cdot}0539_6$ g
$0{\cdot}1179_0$ g	$0{\cdot}1818_3$ g	$0{\cdot}1522_6$ g	$0{\cdot}0539_8$ g
$0{\cdot}1178_7$ g			

Zur Berechnung des D-Gehaltes wurde die Gleichung

$$d_{25}^{25} = 1{\cdot}0000 + 0{\cdot}1072\,\gamma_D - 0{\cdot}0012\,\gamma_H\gamma_D$$

benutzt, in der γ_D bzw. γ_H den Molenbruch des Wassers an schwerem bzw. leichtem Wasser bezeichnen.

b) Molgewichtsbestimmung des Restwasserstoffs.

1. Die Zusammensetzung des Restwasserstoffes wurde mit einer Schwebewaage auf 0·1% genau ermittelt. Als Vergleichsgas diente reiner Wasserstoff aus der Verflüssigungsanlage des Instituts. Die Schwebedrucke lagen zwischen 50 und 100 mm *Hg*, so daß die Abweichungen vom idealen Zustand unberücksichtigt bleiben konnten. Die Atomgewichte

$$H = 1{\cdot}0081 \quad \text{und} \quad D = 2{\cdot}0143$$

wurden benutzt.

Damit die Gasdichtebestimmung verbindlich war, mußte der Restwasserstoff frei von allen Sauerstoffspuren sein. Bereits 0·006% O_2 würden die Gasdichte um 0·1% heraufsetzen. Bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes ist der O_2-Partialdruck verschwindend klein — kleiner als 10^{-15} mm *Hg* —, so daß die oben angegebene Reinigung vollkommen sein mußte. Zur Sicherheit leiteten wir aber beim Einfüllen des Wasserstoffes in die Schwebewaage das Gas nochmals durch ein enges, in flüssigen Wasserstoff tauchendes U-Rohr, das mit Glaswolle gefüllt war.

Gasbereitung.

Schwerer Wasserstoff wurde in der kürzlich beschriebenen Anordnung[1]) elektrolytisch gewonnen und mit flüssiger Luft getrocknet, ehe er in einen Vorratsbehälter von 25 l Inhalt gefüllt wurde. Nach einer Gasdichtebestimmung enthielt er 98% D_2 neben 2% HD.

Leichter Wasserstoff wurde ebenfalls elektrolytisch rein dargestellt, durch Überleiten über Platinasbest von O_2-Spuren befreit, mit flüssiger Luft getrocknet und in Vorratsballons gefüllt.

Sauerstoff wurde einer Stahlflasche entnommen, mit konzentrierter Kalilauge gewaschen und über Ätzkali getrocknet.

[1]) K. Clusius und L. Popp, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 71.

Formelzeichen.

Für die wichtigsten Größen werden wir folgende Bezeichnungen benutzen:

M_H, M_D und M_O Molgewicht von Wasserstoff, Deuterium und Sauerstoff.

c_H und c_D Konzentration von Wasserstoff und Deuterium.

c bzw. c_0 Konzentration bzw. Anfangskonzentration eines Gases.

D_H bzw. D_D Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff bzw. Deuterium gegen Sauerstoff.

V Volumen des Verbrennungsrohres.

V_1 Volumen, das von der Flamme nicht unmittelbar durchstrichen wird.

ΔV Volumen, das von der Flamme unmittelbar durchstrichen wird.

n Gesamtmolmenge an H_2, D_2 und O_2 vor dem Flammendurchgang.

$n_{0,H}$ bzw. $n_{0,D}$ Molmenge an Wasserstoff bzw. Deuterium vor dem Flammendurchgang.

n_H bzw. n_D restliche Molmenge an Wasserstoff bzw. Deuterium nach dem Flammendurchgang.

Für Gemische gilt

$$n_{0,H} + n_{0,D} = n_{0,H+D} \quad \text{bzw.} \quad n_H + n_D = n_{H+D}.$$

F'_g beobachteter Trennfaktor im Gas, definiert als

$$F'_g = \frac{n_D}{n_H} \Big/ \frac{n_{0,D}}{n_{0,H}},$$

F_g wahrer Trennfaktor im Gas (siehe Text S. 148).

F_{fl} beobachteter Trennfaktor im Verbrennungswasser, definiert als

$$F_{fl} = \frac{n_{D_2O}}{n_{H_2O}} \Big/ \frac{n_{0,D}}{n_{0,H}}.$$

R_a Radius des einem Flammenfaden zugeordneten Zylinders.

R_i Radius eines Flammenfadens.

R Radius des Verbrennungsrohres.
(siehe Abb. 5).

r allgemein für radiale Entfernungen.

T absolute Temperatur.

ν Zahl der Flammenfäden.

t Zeit in Sekunden.

τ Reaktionsdauer in Sekunden.

Experimentelle Ergebnisse und ihre Deutung.

Es sei zunächst daran erinnert, daß gewöhnlich die Zündgrenzen in offenen Gefäßen ermittelt werden, so daß die Verbrennung bei konstantem Druck stattfindet. Wir mußten dagegen der Analysen halber ein geschlossenes Versuchsgefäß benutzen, so daß der Druck während der Verpuffung kräftig zunahm. Erfahrungsgemäß sind allerdings die meisten Zündgrenzen vom Druck nur wenig abhängig. Man darf aber unsere Versuchsbedingungen nicht außer acht lassen, wenn man die Ergebnisse mit denen anderer Beobachter vergleichen will. Für unsere Zwecke ist diese Beschränkung belanglos, da es uns bei der Diskussion immer nur auf relative Verhältnisse ankommen wird.

Bei der Besprechung der Ergebnisse ist es ferner zweckmäßig, sich von vornherein auf den Boden der Diffusionstheorie zu stellen und etwaige Einwände gesondert zu behandeln.

a) Verbrennung von reinem Wasserstoff und Deuterium.

1. Bevor wir Versuche mit H_2—D_2-Gemischen ausführten, untersuchten wir eingehender den Verlauf der Verbrennung mit reinem leichten und reinem schweren Wasserstoff. Um den Umsatz festzustellen, wurde das gebildete Wasser quantitativ in ein Glasröhrchen kondensiert, das an Stelle des Pyknometers an die Apparatur angesetzt war, und gewogen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 sowie in Abb. 3 angegeben, wobei wir die mittlere Kurve, die sich

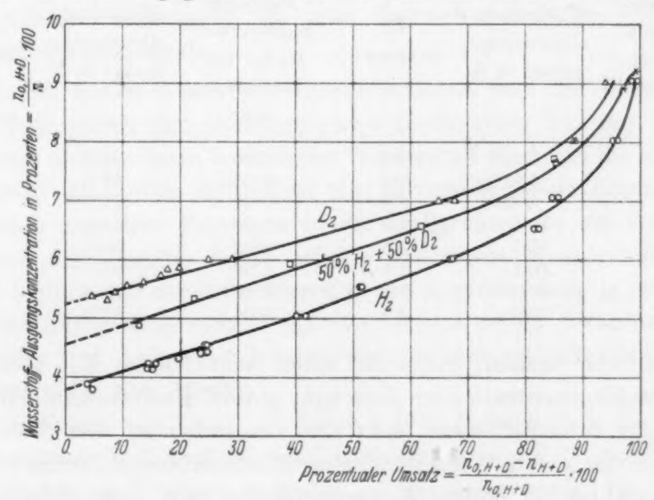


Abb. 3. Prozentualer Umsatz und Zündgrenzen bei aufsteigenden Flammen in Wasserstoff—Sauerstoff-Gemischen (600 mm Anfangsdruck; geschlossenes Rohr).

Tabelle 1. Verbrennung durch aufsteigende Flamme von leichtem Wasserstoff in Sauerstoff. Geschlossenes Rohr 1 m lang. 10 cm Durchmesser. Anfangstemperatur 20° C. Anfänglicher Gesamtdruck 600 mm *Hg*.

%-Gehalt des Ausgangsgemisches an H_2 im Verbrennungsrohr	Verbrannte Wasserstoffmenge in %	δT in Grad C	%-Gehalt des Ausgangsgemisches an H_2 im Verbrennungsrohr	Verbrannte Wasserstoffmenge in %	δT in Grad C
3·78	4·80	0·0	5·04	41·6	3·6
3·88	3·97	0·0	5·52	51·1	6·0
4·13	15·1	0·8	5·52	51·4	6·4
4·15	14·6	0·9	6·03	66·9	8·1
4·22	14·4	1·0	6·03	67·0	8·2
4·22	15·7	1·0	6·54	81·4	9·6
4·33	19·6	1·4	6·54	82·4	10·1
4·33	19·7	1·5	7·07	84·8	10·7
4·42	22·9	1·6	7·07	85·6	10·1
4·42	23·6	1·7	8·04	95·1	11·8
4·53	23·4	2·0	8·04	96·1	11·4
4·53	23·6	1·9	9·05	98·5	12·3
5·04	40·2	3·0	9·05	99·6	12·2

Tabelle 2. Verbrennung durch aufsteigende Flamme von schwerem Wasserstoff in Sauerstoff. Geschlossenes Rohr 1 m lang. 10 cm Durchmesser. Anfangstemperatur 20° C. Anfänglicher Gesamtdruck 600 mm *Hg*.

%-Gehalt des Ausgangsgemisches an D_2 im Verbrennungsrohr	Verbrannte Deuteriummenge in %	δT in Grad C	%-Gehalt des Ausgangsgemisches an D_2 im Verbrennungsrohr	Verbrannte Deuteriummenge in %	δT in Grad C
5·30	7·17	0·8	6·01	24·9	3·0
5·37	4·80	0·2	6·02	29·0	3·3
5·44	8·85	1·1	7·02	67·7	8·5
5·55	10·8	1·4	7·03	64·9	10·2
5·61	13·7	1·6	8·02	88·4	11·5
5·73	16·5	2·4	8·04	88·6	11·8
5·83	17·8	2·5	9·02	88·4	12·7
5·85	19·9	2·6	9·04	93·9	12·9

auf Gemische bezieht, zunächst außer acht lassen. Mit steigender Wasserstoffkonzentration im Frischgas nimmt die verbrannte Wasserstoffmenge zunächst linear, späterhin langsamer zu. Bei etwa 9·3% verbrennt der leichte Wasserstoff quantitativ, während für das schwere Isotop noch etwas höhere Konzentrationen zum vollständigen Umsatz notwendig sind. Die Form der Kurven entspricht ganz dem von

Coward und Brinslay in Wasserstoff—Luft-Gemischen beobachteten Verlauf.

Wie es nach den früheren Versuchen zu erwarten war, ist zur Erzielung desselben prozentualen Umsatzes eine größere D_2- als H_2-Konzentration erforderlich. Extrapoliert man die Umsatzkurven auf den Wert Null, so erhält man die Zündgrenzen. Diese liegen unter unseren Versuchsverhältnissen

für leichten Wasserstoff bei 3·80% H_2,
,, schweren ,, ,, 5·30% D_2.

Die Werte sind niedriger als bei den früheren Versuchen, was mit der Verwendung eines weiteren Versuchsgefäßes — 10 cm gegen früher 4·8 cm Durchmesser —, wodurch die Zündgrenzen erfahrungsgemäß erweitert werden, zusammenhängen mag.

2. Übrigens ist es nicht willkürfrei, die Umsatzkurven nach links geradlinig zu extrapolieren. Es ist sogar wahrscheinlich, daß sie am Anfang parallel zur Abszisse verlaufen, d. h. daß eine Mindestmenge verbrennen muß, damit überhaupt eine Flamme sich nach oben ausbreitet. Bei unserer Versuchsanordnung kann man allerdings ein solches sprunghaftes Anwachsen des Umsatzes nicht feststellen, da in der Nähe des Funkens stets Wasser gebildet wird. Um diese Unsicherheit zu vermeiden, haben wir die Zündgrenze durch die erwähnte Extrapolation aufgesucht, da man dadurch auf jeden Fall einen definierten Wert erhält.

3. Bei hohen Wasserstoffkonzentrationen fegt die Flamme auf dem Wege durch den Gasraum einen bestimmten Teil des Gesamtvolumens ab; der darin befindliche Wasserstoff wird von ihr unmittelbar erfaßt. Außerdem diffundiert eine gewisse Wasserstoffmenge noch zusätzlich aus dem Frischgas in die Ballgrenze, wo sie verbrennt. Der von der Flamme direkt erfaßte Anteil des Wasserstoffes wird um so kleiner und der diffundierende um so größer sein, je mehr man sich der Zündgrenze nähert. An der Grenze selbst verbrennen, wie wir später (vgl. Abb. 6) noch sehen werden, etwa 80% durch Diffusion und nur noch 20% direkt.

Der Ersatz von 3·80% H_2 durch 5·30% D_2 beeinflußt die thermomechanischen Bedingungen des Gasgemisches — wie Wärmeleitfähigkeit, Dichte und innere Reibung — nur sehr wenig, da die verschiedene Konzentration durch die verschiedenen Eigenschaften der Wasserstoffisotope stets weitgehend kompensiert wird. Beispielsweise

ist das mittlere Molgewicht der H_2-Mischung an der Zündgrenze 30·86, das der D_2-Mischung 30·51, also bis auf 1% übereinstimmend usw. Man darf daher annehmen, daß die geometrischen Verhältnisse und die Steiggeschwindigkeit des Gasballes für beide Isotopengemische an der Zündgrenze dieselben sind. Unter diesen Umständen müssen in gleichen Zeiten gleiche Mole von Isotopen eindiffundieren. Durch 1 cm² strömt zur Ballgrenze die Menge

$$\frac{dn_H}{dt} = -D_H \frac{dc_H}{dx}.$$

Nach unserer obigen Annahme darf man den Konzentrationsgradienten der Konzentration proportional setzen und die Gleichheit des Diffusionsstromes für beide Isotope verlangt dann

$$D_H \cdot c_H \approx D_D \cdot c_D$$

oder

$$\frac{D_H}{D_D} \approx \frac{c_D}{c_H} = \frac{5{\cdot}30}{3{\cdot}80} = 1{\cdot}39.$$

Für das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten der Wasserstoffisotope gegen Sauerstoff erhält man nach ENSKOG[1]) andererseits

$$\frac{D_H}{D_D} = \sqrt{\frac{(M_O + M_H)\,M_D}{M_H\,(M_O + M_D)}} = 1{\cdot}375.$$

Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet und widerspricht nicht etwa der Tatsache, daß ein gewisser Anteil der Isotope unmittelbar verbrennt. Wenn nämlich dieser (an sich kleine) Bruchteil für beide Isotope derselbe ist, so gilt das obige Ergebnis überhaupt exakt.

Bei höheren Wasserstoffkonzentrationen geht der eben besprochene Zusammenhang verloren, da sich zunehmend die reine Wärmeleitung an der Ausbreitung der Flamme beteiligt. Sie ist in beiden Gemischen nicht sehr verschieden, so daß mit steigender Wasserstoffkonzentration eine immer bessere Annäherung beider Kurven erfolgt.

b) Verbrennung von Wasserstoff—Deuteriumgemischen.

1. Besonders eindrucksvoll tritt aber der Einfluß der Diffusion bei Wasserstoff—Deuterium-Gemischen hervor. Wir gingen stets von Mischungen mit annähernd gleichen Molmengen H_2 bzw. D_2 aus, da bei diesem Verhältnis die größte Meßgenauigkeit zu erreichen war.

Was zunächst die Kurve für den Umsatz anlangt, so wird man erwarten, daß sie zwischen den für H_2 und D_2 gefundenen liegt. Das ist auch zutreffend, wie die in Tabelle 3 angegebenen Werte und die

[1]) Siehe z. B. MÜLLER-POUILLET, Lehrbuch der Physik III, 2 (1925), 110.

Tabelle 3. Verbrennung durch aufsteigende Flamme von 50%-H_2—50%-D_2-Gemisch in Sauerstoff. Geschlossenes Rohr 1 m lang. 10 cm Durchmesser. Anfangstemperatur 20° C. Anfänglicher Gesamtdruck 600 mm Hg[1]).

%-Gehalt des Ausgangsgemisches an $H_2 + D_2$ im Verbrennungsrohr	Verbrannte Wasserstoffmenge in %	δT in Grad C
4·87	12·8	1
5·32	22·4	2·5
5·92	39·0	5·3
6·57	61·8	6·6
7·67	85·1	10·6
7·70	85·0	10·2
8·90	97·0	11·9
9·20	99·2	12·1

in Abb. 3 eingezeichnete mittlere Kurve, die sich auf das Isotopengemisch bezieht, zeigen. Die Zündgrenze ergibt sich dabei zu 4·55% (50% H_2-50% D_2).

2. Viel interessanter sind aber die in Tabelle 4 aufgeführten Analysenergebnisse für den Restwasserstoff und das Verbrennungswasser, die man bequem an Hand von Abb. 4 überblickt. Auf dieser sind die Trennfaktoren für das Gas und die Flüssigkeit gegen den Anfangsgehalt an Wasserstoff—Deuterium-Gemisch aufgetragen. Ist der Trennfaktor größer als Eins, so zeigt er eine Anreicherung von Deuterium, ist er kleiner als Eins eine Anreicherung von leichtem Wasserstoff an. Durch die partielle Verbrennung findet tatsächlich eine beträchtliche Isotopentrennung statt, wobei das schwere Wasserstoffisotop in der restlichen Gasphase, das leichte im Verbrennungswasser angereichert wird. Dieser Effekt liegt ganz im erwarteten Sinne, wenn man die bevorzugte Diffusion des leichten Wasserstoffes in die Flammenfront berücksichtigt.

3. Betrachten wir zunächst den Verlauf des Trennfaktors F_{fl} im Verbrennungswasser. Er nähert sich um so mehr dem Werte Eins, zu je höheren Wasserstoffkonzentrationen man fortschreitet. Das muß so sein; denn bei einem Gehalt von 9·3% verbrennen bereits 99% des Gesamtwasserstoffes unmittelbar durch die Flamme, so daß die Diffusionseffekte bei hohen Wasserstoffgehalten für das Reaktionsprodukt stark in den Hintergrund treten; verbrennt aller Wasserstoff,

[1]) Bei den beiden letzten Versuchen wurde nicht die gebildete Wassermenge bestimmt, sondern die unverbrannte Wasserstoffmenge aus dem Druck in der auf etwa 30° abs. gekühlten Ausfrierfalle abgeschätzt.

Tabelle 4.
Analysenergebnisse für die Entmischung von $H_2-D_2-O_2$-Gemischen durch aufsteigende Flammen.

% Gesamtwasserstoff im Gemisch mit Sauerstoff	Ausgangsgemisch			Endgemisch						Trennfaktor	
				gasförmige Phase			flüssige Phase				
	Molgewicht	%-Gehalt an H_2	%-Gehalt an D_2	Molgewicht	%-Gehalt an H_2	%-Gehalt an D_2	Dichte d^{25}_{25}	%-Gehalt an H_2	%-Gehalt an D_2	F_g	F_{fl}
5·64		50·9	49·1				$1·044_8$	57·9	42·1		0·754
5·71		50·9	49·1				$1·045_7$	57·1	42·9		0·779
6·13		50·9	49·1				$1·046_6$	56·3	43·7		0·805
6·15		51·3	48·7				$1·048_0$	55·0	45·0		0·862
6·20	3·014	50·4	49·6	3·090	46·7	53·4	$1·046_0$	56·8	43·2	1·158	0·795
6·47		51·1	48·9				$1·047_1$	55·7	44·3		0·831
6·47		51·3	48·7				$1·047_3$	55·6	44·4		0·841
6·47		51·4	48·6				$1·048_9$	54·3	45·7		0·890
6·52	3·009	50·7	49·3	3·125	44·9	55·1				1·262	
6·99		51·2	48·8				$1·048_1$	54·8	45·2		0·865
7·02	3·010	50·6	49·4	3·182	42·1	57·9	$1·048_4$	54·6	45·4	1·412	0·873
7·57	2·992	51·5	48·5	3·248	38·8	61·2	$1·050_5$	52·6	47·4	1·680	0·938
7·57	3·012	50·5	49·5	3·245	39·0	61·0				1·603	
8·10	3·003	51·0	49·0	3·281	37·2	62·8				1·753	
8·14	3·009	50·7	49·3	3·284	37·0	63·0	$1·051_1$	52·1	47·9	1·747	0·953
8·60	2·990	51·6	48·4	3·277	37·4	62·6				1·792	
8·90	2·979	52·2	47·8	3·256	38·4	61·6				1·753	
8·93	3·006	50·8	49·2	3·278	37·3	62·7				1·734	
9·08	2·999	51·2	48·8	3·378	32·3	67·7				2·200	
9·22		50·9	49·1	3·409	30·8	69·2				2·330	
9·32	3·039	49·2	50·8	3·424	30·1	69·9	$1·052_2$	51·0	49·0	2·253	0·996

so wird der Trennfaktor genau Eins. Bei abnehmendem Wasserstoffgehalt macht sich dagegen die Diffusion des leichten Wasserstoffes mehr und mehr bemerkbar, so daß der Trennfaktor immer kleiner wird. An der Zündgrenze selbst wird die Flamme schließlich überwiegend durch Diffusion der Wasserstoffisotope unterhalten und der Trennfaktor muß an der Grenze von Gemischen, die gleich viel H_2 und D_2 enthalten, nach dem reziproken Wert des Diffusionsverhältnisses 1/1·375 = 0·73 konvergieren. Der Umstand, daß auch an der

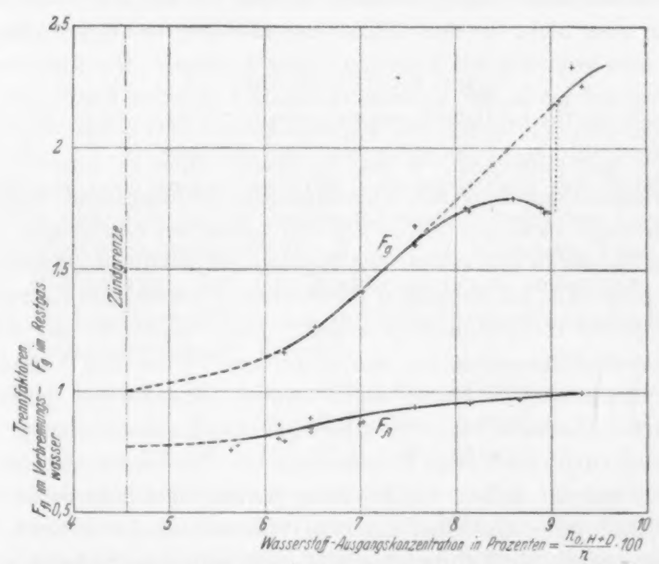


Abb. 4. Trennfaktoren im Restgas (F_g) und im Verbrennungswasser (F_{fl}) in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration von 50%-H_2—50%-D_2-Gemischen mit Sauerstoff (siehe auch Tabelle 4).

Grenze noch ein Teil des Gases direkt verbrennt (etwa 20%, vgl. Abb. 6), erhöht den Trennfaktor allerdings etwas und man hat, wie man leicht nachrechnet, den Wert 0·77 an der unteren Grenze zu erwarten, wie es auch in Abb. 4 gezeichnet ist.

4. Im Restwasserstoff liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Bei kleinem Wasserstoffgehalt verbrennt nur wenig und die Hauptmenge des Frischgases bleibt von der Flamme unberührt. Der meiste Wasserstoff hat in der kurzen Zeit, die die Flamme zum Aufsteigen braucht, gar keine Gelegenheit zu ihrer Ernährung etwas beizutragen und wird daher in seinem Mischungsverhältnis nicht ver-

ändert. Infolgedessen liegt der Trennfaktor F_g zunächst nahe bei Eins. Erst in dem Maße, wie die Flamme mit steigender Wasserstoffkonzentration sich ausbreitet, werden größere Mengen des Frischgases dem Diffusionsprozeß unterworfen und der Trennfaktor wächst an. Oberhalb von 8% durchlaufen die beobachteten F_g'-Werte ein Maximum und springen bei etwa 9% von 1·75 auf etwa 2·3 hinauf.

Dieses Maximum und die Unstetigkeit haben ihre Ursache in der Versuchsanordnung; sie sind für den Verlauf der Verbrennung im Rohr, aber nicht für den Diffusionsmechanismus an sich charakteristisch und kommen auf folgende Weise zustande. Die Zündung des Gemisches erfolgt in der unteren Halbkugel in einer Entfernung von 2 bis 3 cm von der Wand. Die Flamme kann bei Wasserstoffgehalten unter 9% nur aufsteigen, so daß in diesem Falle im untersten Teil des Verbrennungsrohres ein unverbrannter Frischgasrest verbleibt. Dieser beträgt zwar nur 1 bis 2% der gesamten Gasmenge, macht sich aber, da der in ihm enthaltene Wasserstoff die Anfangszusammensetzung beibehält, um so stärker bemerkbar, je kleiner die Restwasserstoffmenge des Hauptvolumens ausfällt. Diese wird aber mit steigender Wasserstoffkonzentration immer geringer. Über den Verlauf des wahren Trennfaktors würde daher einige Unsicherheit herrschen, wenn nicht oberhalb von 9% allseitige Flammenausbreitung stattfinden und auch das Volumen unterhalb der Funkenstrecke der Verbrennung anheim fallen würde. Man konnte deutlich beobachten, daß oberhalb eines Gehaltes von 9% Wasserstoff die unteren Glasisolationen nach der Zündung mit Wassertröpfchen bedeckt waren, ein sicheres Zeichen, daß die Flamme in dieses Rohrstück hineingeschlagen war, während dieses Kennzeichen unterhalb von 9% Wasserstoffgehalt fehlte. Die oberhalb von 9% beobachteten Trennfaktoren sind also nicht mehr durch eine Verdünnung des Restwasserstoffes mit Ausgangsgemisch aus der unteren Halbkugel und den Ansatzrohren entstellt.

Der wahre Trennfaktor F_g im Gas hat daher den durch die gestrichelte Kurve festgelegten Verlauf und muß den theoretischen Betrachtungen zugrunde gelegt werden. Wir haben uns auch rechnerisch davon überzeugt, daß bereits 1% von der Flamme nicht erfaßtes Frischgas eben ausreichend ist, um den Sprung des beobachteten Trennfaktors bei 9% Wasserstoffgehalt quantitativ zu erklären.

Ferner ist klar, daß die geschilderte Besonderheit den Trennfaktor in der Flüssigkeit nicht beeinflussen kann; bei ihm wird eine entsprechende Anomalie auch nicht beobachtet.

Es muß kurz des Umstandes gedacht werden, daß oberhalb von 9%, d. h. bei allseitiger Flammenausbreitung, überhaupt noch ein Restbetrag an unverbranntem Wasserstoff gefunden wird. Dieses Gas stammt tatsächlich nicht aus dem Innern des Verbrennungsrohres, sondern rührt von einer dünnen, seiner Oberfläche aufliegenden Schicht her, die infolge des kühlenden Einflusses der Wand der Verbrennung entgangen ist.

Theoretische Betrachtungen.

a) Der Einfluß von Aktivierungswärme und Stoßfaktor auf die Zündgrenze.

Bevor wir die theoretische Auswertung der Ergebnisse vornehmen, müssen wir noch zeigen, daß die Verschiedenheit der Zündgrenzen nicht von einem durch die Nullpunktsenergie bedingten Unterschied in den Aktivierungswärmen für H_2 und D_2 herrühren kann.

1. Bonhoeffer hat ein Reaktionsschema angegeben, das im Gebiet der Knallgasverbrennung mit Sicherheit eine rasche Reaktion durch Kettenverzweigung liefert[1]).

$$1.\quad H + O_2 = OH + O - 14\ \text{kcal.}$$
$$2.\quad O + H_2 = OH + H + 1\ \text{kcal.}$$
$$3.\quad OH + H_2 = H_2O + H + 12\ \text{kcal.}$$

Von diesen Teilreaktionen laufen 2. und 3. so rasch ab, daß allein 1. bestimmend für die Geschwindigkeit ist. Die Aktivierungswärme gerade dieser Reaktion, die auf 14 bis 20 kcal geschätzt wird, ist aber für beide Wasserstoffisotope gleich groß, wenn wir Tunneleffekte ausschließen. Denn die H- bzw. D-Atome als solche besitzen keine Nullpunktsenergie. Nach dem Bonhoefferschen Schema sollte also die Verbrennung von schwerem Wasserstoff ebenso rasch verlaufen wie die von leichtem, wenn man von einem von der verschiedenen Stoßzahl herrührenden Faktor absieht. In Übereinstimmung damit hat Hinshelwood gezeigt, daß die Verzweigungswahrscheinlichkeit der Ketten für beide Wasserstoffisotope gleich groß ist. Auch dieser Befund deutet darauf hin, daß die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion mit einer Lösung von Wasserstoffbindungen nichts zu tun hat[2]).

[1]) K. F. Bonhoeffer, Z. Elektrochem. **42** (1936) 446. [2]) C. N. Hinshelwood, A. T. Williamson und J. H. Wolfenden, Proc. Roy. Soc. London (A) **147** (1934) 48.

2. Aber selbst wenn man von jedem speziellen Mechanismus absieht und annimmt, daß der Unterschied der Nullpunktsenergien von H_2 und D_2, der sich auf 1·8 kcal beläuft, sich in der Aktivierungswärme voll auswirkt, kann die Verschiedenheit der Zündgrenzen in quantitativer Hinsicht nicht erklärt werden. Unseren Zündversuchen entsprechen am ehesten die Experimente von SILVER, der Knallgasgemische durch Hineinschleudern von erhitzten Kugeln zündete[1]). Er berechnete aus seinen Ergebnissen eine Aktivierungswärme von 22·6 kcal, und JOST hält diesen Wert noch für eine untere Grenze[2]). Für die Kettenverzweigung fand HINSHELWOOD in seiner oben erwähnten Arbeit eine Aktivierungswärme von 25 bis 26 kcal.

Legt man eine Temperatur von 1000° abs. zugrunde, so würde die Reaktionsgeschwindigkeit für H_2 durch einen BOLTZMANN-Faktor $e^{-25000/R \cdot 1000}$, für D_2 durch $e^{-26800/R \cdot 1000}$ entscheidend bestimmt werden. Offenbar kann man die dadurch für das schwere Isotop sich ergebende Verzögerung durch eine entsprechende Temperaturerhöhung im Verbrennungsraum wettmachen. Dazu genügt eine Steigerung um 7%, also auf 1070° abs. Da ferner die Zündgrenze für das leichte Isotop bei 3·80% H_2 liegt, diese Konzentration also eben eine Temperatur von 1000° abs. aufrecht erhält, so sollte beim Deuterium eine Steigerung um 7%, d. h. auf 4·06% D_2, ausreichen, um die Zündgrenze zu liefern. In Wirklichkeit ist aber eine viel erheblichere Konzentrationssteigerung, nämlich auf 5·30% D_2 erforderlich, damit eine selbständige Flamme zustande kommt.

3. Ganz entsprechend kann man überlegen, daß auch der Stoßfaktor, der für H_2 und D_2 (bzw. H und D) höchstens um $\sqrt{2} = 1{\cdot}4$ verschieden ist, ohne weiteres durch eine Temperatursteigerung um 2%, d. h. auf 1020° abs., kompensiert wird, die durch eine entsprechende kleine Erhöhung der Wasserstoffkonzentration im Frischgas zu erreichen ist.

4. Zusammenfassend kann man feststellen, daß die Verschiedenheit der Stoßfaktoren und Aktivierungswärmen für die beiden Isotope in keinem Fall ausreichend sind, um die Differenz der unteren Zündgrenze für aufsteigende H_2- und D_2-Flammen zu erklären; ganz abgesehen davon, daß die eingangs erwähnten Schwierigkeiten für das Verständnis des Effektes an sich dadurch nicht beseitigt werden.

---

[1]) R. S. SILVER, Philos. Mag. (7) **23** (1937) 633. [2]) W. JOST, Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen. Springer 1939. S. 31/32.

b) Über das Aussehen der Flamme.

1. So bleibt zur Deutung nur die Diffusionshypothese, die wir jetzt auf Grund anderweitiger Beobachtungen noch etwas näher ausführen wollen. Die ursprüngliche Annahme, daß ein einzelner heißer Gasball die Flamme bildet, entspricht kaum der Wirklichkeit. Nach Coward steigt von der Zündstelle ein Flammenring — offenbar ein Wirbelring — hoch, der in kleine Gasbälle zerfällt bzw. in eine schwach leuchtende Wolke übergeht, die das Gefäß nach oben durchläuft[1]). Um über das Aussehen der Flammenfront etwas zu erfahren, beobachteten wir die Verbrennung in einem gläsernen Rohr von 5 cm Durchmesser und 80 cm Länge im verdunkelten Zimmer mit ausgeruhtem Auge. Diese Wasserstoffflammen leuchten fast gar nicht; sie sind von fahlem Aussehen und werden wohl eher durch Stäbchenals durch Zapfensehen bemerkt. Im Augenblick der Zündung ist es notwendig, die Augen zu schließen und durch Bedecken mit schwarzem Tuch vor jeder Spur eines Lichtschimmers zu schützen, da man sonst gleich darauf die Flamme nicht erkennen kann. Sie schien stets die ganze Rohrweite auszufüllen und bewegte sich, konvex nach oben ausgebuchtet, mit einer Geschwindigkeit von etwa 30 bis 40 cm/sec vorwärts.

Gerade wegen des homogenen Aussehens der Flamme ist die Tatsache, daß die Verbrennung nur einen Bruchteil des Wasserstoffes erfaßt, so überraschend. Nach der Beobachtung der Flamme allein würde man dieses Ergebnis keineswegs voraussehen. Erst die Unvollständigkeit der Verbrennung lehrt, daß die Flammenfront nicht homogen sein kann, sondern eine löchrige Beschaffenheit haben muß, die nicht unmittelbar zu bemerken ist.

Als Arbeitshypothese wollen wir die Vorstellung benutzen, daß die von der Flamme zurückgelegten Einzelwege zusammen die Struktur eines räumlichen, in der Lotrichtung ausgezogenen Netzes besitzen, wobei die Netzfäden das von der Flamme durchstrichene Volumen bezeichnen. In den Netzmaschen bleibt unverbranntes Frischgas zurück, das an Wasserstoff, der ja teilweise in die Flammenfront während ihres Vorbeistreichens hineindiffundieren und verbrennen konnte, verarmt ist.

2. Augenscheinlich kann man das Flammenvolumen nicht durch einen Vergleich der verbrannten Wasserstoffmenge mit der ursprünglich

[1]) H. F. Coward und G. W. Jones, Limits of inflammability of gases and vapors. Washington 1931. S. 17.

vorhandenen ermitteln. Ein so bestimmtes Flammenvolumen muß stets zu groß ausfallen; denn der Wasserstoff diffundiert teilweise in die Flammenfront und wird nicht durchweg unmittelbar von ihr erfaßt. Es verbrennt daher mehr Wasserstoff als der geometrischen Raumerfüllung der Flamme entspricht. Gerade die Verschiedenheit der Diffusionskoeffizienten der Wasserstoffisotope und die dadurch bedingte Entmischung bei der Verbrennung bieten uns die Handhabe, den diffundierenden Anteil und damit auch das Flammenvolumen zu berechnen.

c) Das Diffusionsproblem.

1. Die Flammenfäden können wir als lange Zylinder idealisieren. Ihr Radius sei R_i und sie mögen etwa äquidistant über den Gefäßquerschnitt $R^2\pi$ verteilt sein. Ist ν die Anzahl der Fäden, so kommt im Mittel auf jeden derselben ein Teilquerschnitt

$$R_a^2\pi = 1/\nu\ R^2\pi;$$

$2\,R_a$ bedeutet also den mittleren Abstand zweier Fäden (vgl. Abb. 5). Anfangs ist der Wasserstoff über den Raum zwischen den Fäden gleichmäßig verteilt. Wir greifen irgendeinen der Fäden heraus und bezeichnen mit r den Abstand eines Punktes von der Fadenachse. Ungefähr für $r = R_a$ wird der Diffusionsstrom infolge der Anwesenheit der benachbarten Fäden verschwinden. Hinsichtlich der Diffusion können wir offenbar mit guter Näherung Zylindersymmetrie für jeden einzelnen Faden annehmen.

Abb. 5. Modellmäßiger Querschnitt durch die Flammenfäden (= schraffierte Kreise) und die ihnen zugeordneten Diffusionsräume im Inneren des Verbrennungsrohres.

Die Diffusionsaufgabe lautet dann also, wenn mit c die Wasserstoffkonzentration, mit t die Zeit und mit D die Diffusionskonstante bezeichnet wird:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(Dr\frac{\partial c}{\partial r}\right), \tag{1}$$

wobei zur Zeit $t = 0$

$$c(r, 0) = c_0, \tag{2}$$

gleich der Anfangskonzentration ist und stets die Randbedingungen

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=R_a,\,t} = 0; \quad c(R_i, t) = 0 \tag{3}$$

zu erfüllen sind, da in der Flammenfront der Wasserstoff praktisch momentan verschwindet. D werde als von der Temperatur und damit von r unabhängig angenommen.

2. Ebener Fall. Um möglichst einfache Verhältnisse zu haben, ersetzen wir vorerst unser Problem durch ein ebenes, indem wir statt der konzentrischen Zylinder mit den Radien R_i und R_a parallele Wände einführen und statt (1) schreiben

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2}. \tag{1'}$$

In diesem Fall ist die Lösung wohlbekannt[1]) und lautet

$$c = c_0 f(r, \tau) = c_0 \cdot \frac{4}{\pi} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j}{2j+1} e^{-\frac{(2j+1)^2 \pi^2}{4l^2} D\tau} \cdot \cos \frac{(2j+1)(r-R_a)\pi}{2l}$$

d. h. also

$$c = c_0 \frac{4}{\pi} \left[e^{-\pi^2 D\tau/4l^2} \cos \frac{(r-R_a)\pi}{2l} - \frac{1}{3} e^{-9\pi^2 D\tau/4l^2} \cos \frac{3(r-R_a)\pi}{2l} + \cdots \right]. \tag{4}$$

Zur Abkürzung ist

$$R_a - R_i = l \tag{5}$$

gesetzt. τ bedeutet jetzt eine bestimmte Zeit, nämlich die Dauer des Diffusionsvorganges vom Beginn bis zum Aufhören der Verbrennung an einer Stelle. Dabei ist es gleichgültig, wodurch der Abbruch der Reaktion bewirkt wird, ob durch Abkühlung infolge Wärmeleitung oder Abkühlung infolge turbulenter, konvektiver Durchmischung. Denn man darf im letzteren Fall wohl annehmen, daß vor dem Einsetzen der Turbulenz die Voraussetzungen für ungestörte Diffusion gegeben sind, und daß die Reaktion an einem Punkt praktisch zu Ende ist, wenn die Turbulenz an dieser Stelle einsetzt.

Uns interessiert vor allem die Gesamtmenge des Gases, welches in dem von Flammenfäden nicht bedeckten Volumen

$$V_1 = \nu\pi(R_a^2 - R_i^2) h$$

zurückbleibt (h = Höhe des Verbrennungsrohres). Offenbar haben wir, wenn diese Menge aus n Molen besteht[2]),

$$n = \int c\, dV = c_0 V_1 \cdot \frac{1}{l} \int_{R_i}^{R_a} f(r, \tau)\, dr; \tag{6}$$

dabei ist f durch (4) gegeben. Wir setzen noch

$$c_0 = \frac{n_0}{V},$$

---

[1]) Siehe z. B. Frank-v. Mises, Differentialgleichungen der Physik. 2. Aufl. 1935. S. 557f. [2]) Wir schreiben zunächst allgemein n, statt n_H bzw. n_D.

wo n_0 die Gesamtzahl der Mole Wasserstoff vor der Zündung und V das Gefäßvolumen bedeuten[1]). Das Integral in (6) kann ohne weiteres ausgeführt werden und man bekommt

$$n = n_0 \frac{V_1}{V} e^{-\pi^2 \cdot D\tau/4l^2} (0{,}81 + 0{,}09\, e^{-8\pi^2 D\tau/4l^2} + \cdots). \qquad (7')$$

Das zweite Glied der Klammer ist für $t = 0$, also im ungünstigsten Fall, ein Neuntel des Hauptgliedes. Wir werden uns daher auf dieses beschränken, zumal im zylindrischen Fall der dadurch begangene Fehler noch kleiner ist.

3. Zylindrischer Fall. Die in diesem Fall an Stelle von (7') tretende Beziehung möge ohne Beweis angeführt werden. Sie lautet allgemein für das Hauptglied:

$$n = n_0 \frac{V_1}{V} \psi\left(\frac{R_i}{R_a}\right) e^{-\xi^2 D\tau/l^2}.$$

In Tabelle 5 sind für einige Werte des Verhältnisses R_i/R_a die zugehörigen Werte von ξ^2 und ψ angegeben.

Tabelle 5.

R_i/R_a	1	0·41	0·10	0·01	$\to 0$
ξ^2	$\frac{\pi^2}{4} = 2{\cdot}46$	1·70	0·98	0·51	$\to 0$
$\psi(R_i/R_a)$	$\frac{8}{\pi^2} = 0{\cdot}81$	0·89	0·96	0·98	$\to 1$

Glücklicherweise unterscheidet sich der Wert von $\psi(R_i/R_a)$ für die überhaupt möglichen Extremwerte nur um 19%, so daß wir die Auswertung vornehmen können, ohne das Verhältnis R_i/R_a genau zu kennen. Wir berücksichtigen die Zylindersymmetrie der Flammenfäden in angemessener Weise, indem wir $\psi \approx 1$ setzen und für die folgenden Überlegungen die Gleichung verwenden

$$n = n_0 \frac{V_1}{V} e^{-\xi^2 D\tau/l^2}. \qquad (7)$$

Der durch Benutzung von (7) begangene Fehler wäre übrigens noch kleiner, wenn die von der Flamme bedeckten Gebiete mehr kugelförmig als langgestreckt wären.

---

[1]) Dabei ist von dem Druckanstieg während der Reaktion und dem Temperaturanstieg in den von der Flamme nicht erreichten Gebieten abgesehen.

d) Das von der Flamme bedeckte Volumen.

1. Wir wenden nun (7) sowohl auf den leichten als den schweren Wasserstoff an

$$n_H = n_{0,H} \frac{V_1}{V} e^{-\xi^2 \tau D_H / l^2}; \quad n_D = n_{0,D} \frac{V_1}{V} e^{-\xi^2 \tau D_D / l^2}, \tag{8}$$

wobei für das Verhältnis der Diffusionskonstanten, wie auf S. 144 angegeben ist, gilt

$$D_H / D_D = 1{\cdot}375. \tag{9}$$

Aus (8) folgt

$$\frac{n_D}{n_H} = \frac{n_{0,D}}{n_{0,H}} e^{\frac{\xi^2 \tau}{l^2}(D_H - D_D)}$$

oder

$$\frac{n_D}{n_H} : \frac{n_{0,D}}{n_{0,H}} = F_g = e^{\frac{\xi^2 \tau}{l^2}(D_H - D_D)}.$$

Daraus ergibt sich

$$e^{\xi^2 \tau D_H / l^2} = F_g^{D_H/(D_H - D_D)}$$

und wegen (9)

$$e^{\xi^2 \tau D_H / l^2} = F_g^{3{\cdot}67}. \tag{9'}$$

Durch Einsetzen in die erste Gleichung von (8) finden wir schließlich

$$\frac{V_1}{V} = \frac{n_H}{n_{0,H}} F_g^{D_H/(D_H - D_D)} = \frac{n_H}{n_{0,H}} \cdot F_g^{3{\cdot}67}. \tag{10}$$

Diese Beziehung gestattet die Berechnung von V_1/V, da die übrigen Größen anderweitig bekannt sind. Der Trennfaktor F_g wurde gemessen; wir legen natürlich die Werte der in Abb. 4 gestrichelten Kurve zugrunde, welche durch die für die Flamme unerreichbaren „toten" Volumina nicht mehr beeinflußt ist. Das Verhältnis $n_H/n_{0,H}$ läßt sich leicht berechnen, wenn wir den Bruchteil des unverbrannten Wasserstoffes kennen. Es ist nämlich

$$n_{0,H+D} = n_{0,H} + n_{0,D} = n_{0,H}\left(1 + \frac{n_{0,D}}{n_{0,H}}\right)$$

und entsprechend

$$n_{H+D} = n_H \left(1 + \frac{n_D}{n_H}\right).$$

Daraus ergibt sich

$$\frac{n_H}{n_{0,H}} = \frac{n_{H+D}}{n_{0,H+D}} \cdot \frac{1 + (n_{0,D}/n_{0,H})}{1 + (n_D/n_H)}. \tag{11}$$

Die rechts stehenden Größen sind in den Tabellen 3 und 4, sowie in Abb. 3 und 4 enthalten, so daß $n_H/n_{0,H}$ und dann nach (10) das gesuchte Verhältnis V_1/V des von der Flamme nicht bedeckten Volumens zum Gesamtvolumen berechnet werden können.

2. In Abb. 6 ist das relative Flammenvolumen

$$\frac{\Delta V}{V} = 1 - \frac{V_1}{V}$$

als Funktion der Ausgangskonzentration aufgetragen. Das Flammenvolumen bleibt zunächst hinter dem Wert, den man aus dem Umsatz,

ohne Berücksichtigung der Diffusion, abschätzen würde, ganz erheblich zurück. So verbrennt, wie man aus Abb. 3 ersieht, bei 6·2% Wasserstoffgehalt bereits die Hälfte, während nach Abb. 6 die Flamme das Rohr nur zu 15% erfüllt. Nach links hin haben wir die Kurve für $\Delta V/V$ so extrapoliert, daß das relative Flammenvolumen an der Zündgrenze $=0$ ist. Möglicherweise hat es dort noch einen kleinen, endlichen Wert (vgl. das S. 143, Abschn. 2 über die Umsatzkurve Gesagte[1]). Während nun der Umsatz mit steigender Wasserstoffkonzentration zunächst linear und dann langsamer zunimmt, steigt

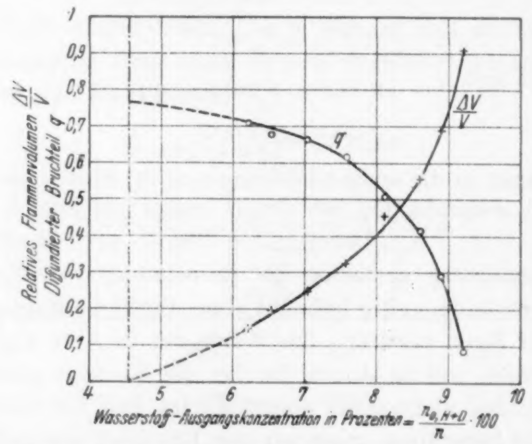


Abb. 6. Berechnetes relatives Flammenvolumen und berechneter Diffusionsanteil in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration für 50%-H_2—50%-D_2-Gemische mit Sauerstoff. Zugrunde gelegte Meßpunkte nach den F_g-Werten in Abb. 4, wobei für zwei benachbarte Punkte jeweils nur einer benutzt wurde.

das von der Flamme bedeckte Volumen immer schneller an. Bei einer Ausgangskonzentration von 9·2% H_2—D_2-Gemisch sind nach Abb. 6 noch etwa 9% des Rohrvolumens für die Flamme nicht erreichbar. Nach der auf S. 149 erwähnten Ansicht handelt es sich dabei um die der Oberfläche des Verbrennungsraumes anliegende Gasschicht, die infolge der abkühlenden Wirkung der Wände von der Flamme geschützt ist. Die Dicke dieser Schicht berechnet sich zu etwa 2 mm, wird aber wegen des erhöhten Druckes während der Reaktion in Wirklichkeit nur etwa halb so groß sein. Dieser Wert erscheint auf den ersten Blick ziemlich hoch, er folgt aber zwangsläufig aus der Restgasmenge und dem großen Trennfaktor. Man muß dazu bedenken, daß man sich bei 9·2% gerade erst in der Nähe der Zündgrenze für

allseitige Flammenausbreitung befindet, daß mit anderen Worten die Flamme noch nicht sehr kräftig ist und durch die Wände stark beeinflußt wird. Zwischen 9·3 bis 9·4% sollte dann, nach dem Verlauf der $\Delta V/V$-Kurve zu schließen, die Dicke der haftenden Schicht auf etwa den zehnten Teil, das sind 0·1 bis 0·2 mm, heruntergehen, was schon dem Durchgriff des Wandeinflusses in den Gasraum bei gewöhnlichen Wärmeexplosionen entspricht.

3. Die Kenntnis der Wandschichtdicke $l = 0{\cdot}2$ cm bei 9·2% Anfangsgehalt gestattet es, mit Hilfe des Wertes $F_g = 2{\cdot}2$ auch die Reaktionsdauer τ zu berechnen. Nach Formel (9′) ist nämlich, mit $\xi^2 = \pi^2/4$,

$$F_g^{3\cdot 67} = 20 = e^3 = e^{\pi^2 D_H \tau/4 l^2} = e^{60 D_H \tau}.$$

Mit $D_H \approx 1$ cm²/sec (Temperatur- und Druckeinfluß auf die Diffusionskonstante werden sich zum Teil kompensieren) ergibt sich für die Dauer der Reaktion an der Flammengrenze $\tau = 1/20$ sec.

Man kann τ folgendermaßen direkt abschätzen. Bei 9·2% Wasserstoffgehalt beträgt unmittelbar nach dem Flammendurchgang die Gastemperatur etwa 1000° abs. An der Grenze gegen die direkt nicht erwärmte Wandschicht nimmt sie durch Wärmeleitung an die Wand anfänglich nach der Funktion ab:

$$\Delta T = \Delta T_0 e^{-\xi^2 k t/l^2}.$$

Dabei bedeutet ξ^2 einen Zahlenkoeffizienten ($\approx \pi^2/4 \approx 2$) und k die Temperaturleitfähigkeit des Sauerstoffes. Es vergeht also die Zeit

$$\tau \approx \frac{l^2}{2k}$$

bis die Temperatrudifferenz merklich — auf den e-ten Teil des Anfangswertes — sinkt. Nach der kinetischen Gastheorie ist nun $k \approx D_{O_2 \leftrightarrow O_2}$, der Selbstdiffusionskonstanten des Sauerstoffes. Ferner gilt (siehe das Zitat S. 144):

$$D_{O_2 \leftrightarrow O_2} \approx \frac{1}{\sqrt{8}} D_{H_2 \leftrightarrow O_2}.$$

Es dauert also tatsächlich $\tau \approx \frac{0{\cdot}04 \cdot \sqrt{8}}{2} \approx \frac{1}{20}$ sec, bis an der Grenze der Flamme die Temperatur merklich sinkt, und es erscheint darnach verständlich, daß nach Durchgang der Flamme das Gas noch etwa 1/20 sec lang fähig ist, inzwischen aus der Wandschicht zudiffundierten Wasserstoff zu verbrennen.

Wir können diese Überlegung umkehren und dadurch begründen, daß bei hoher Ausgangskonzentration ungefähr der Wert 2 für den Trennfaktor beobachtet wird. Wir gehen aus von der Annahme, daß für die Dauer τ der Reaktion größenordnungsmäßig gilt:

$$\tau = \frac{l^2}{\xi^2 k}.$$

Andererseits ist nach (9′)

$$F_g^{3\cdot 67} = e^{\xi^2 D_H \tau/l^2}.$$

Daher wird

$$F_g = e^{D_H/3\cdot 67 k}$$

und wegen $D_H = \sqrt{8} \cdot k$

$$F_g \approx e^{\sqrt{8}/3\cdot 67} \approx 2{\cdot}2.$$

Dieser Wert sollte eine obere Grenze für den Trennfaktor darstellen. Die F_g-Kurve in Abb. 4 wäre also nach rechts hin horizontal fortzusetzen. Daß man einen so großen Trennfaktor findet, liegt, wie man gleichzeitig erkennt, wesentlich an dem günstigen Verhältnis D_H/k der Diffusionskonstanten des Wasserstoffes zur Temperaturleitfähigkeit des Sauerstoffes. — Bei niedrigerer Ausgangskonzentration ist $l > 2$ mm und die Zeit zur Abkühlung durch Leitung wäre wesentlich größer als 1/20 sec. Dann ist aber wohl für den Abbruch der Reaktion nicht mehr die reine Wärmeleitung maßgebend, sondern er erfolgt schon in kürzerer Zeit durch konvektive Vermischung. Dies bedeutet, daß der Trennfaktor nun < 2 werden muß. Endlich ist bei sehr dünnen Flammenfäden in der Nähe der Zündgrenze die Abkühlungszeit durch

$$\tau = \frac{R_i^2}{\xi^2 k}$$

gegeben, wo R_i ($\ll l$) den Radius des Flammenfadens bedeutet. Für F_g gilt nach wie vor (9′) und man erhält

$$F_g \approx e^{0{\cdot}8\,(R_i^2/l^2)}.$$

Wenn $R_i/l \to 0$ geht, d. h. wenn wir uns in der Nähe der Zündgrenze für die aufsteigende Flamme befinden, so geht $F_g \to 1$, wie es sein muß.

4. Endlich ist in Abb. 6 noch der durch Diffusion verbrannte Bruchteil q aufgetragen. Man kann diesen sofort berechnen, wenn $\Delta V/V$ bekannt ist. Es sind nämlich in ΔV direkt $n_{0,H+D} \cdot \Delta V/V$ Mole verbrannt; unter Einbeziehung der Diffusion insgesamt aber $n_{0,H+D} - n_{H+D}$. Der direkt verbrannte Bruchteil ($= 1 - q$) beträgt daher

$$1 - q = \frac{n_{0,H+D}}{n_{0,H+D} - n_{H+D}} \cdot \frac{\Delta V}{V} = \left(\frac{\Delta V}{V} \Big/ 1 - \frac{n_{H+D}}{n_{0,H+D}}\right).$$

Für den durch Diffusion verbrannten Bruchteil gilt dann

$$q = 1 - \left(\frac{\Delta V}{V} \Big/ 1 - \frac{n_{H+D}}{n_{0,H+D}}\right).$$

Wie Abb. 6 zeigt, nimmt q, was von vornherein zu erwarten ist, mit steigendem Wasserstoffgehalt ständig ab. Für die Zündgrenze ist offenbar $q = 0{\cdot}76$ zu extrapolieren. Jedenfalls hat es keineswegs den Anschein, als wäre dort $q = 1$. Dies bedeutet, daß auch in der Nähe der Zündgrenze noch ein endlicher Bruchteil direkt verbrennt.

5. In Abb. 7 ist neben der insgesamt verbrannten die direkt verbrannte Wasserstoffmenge verzeichnet. Für die Berechnung wurden die in Abb. 4 aufgetragenen F_g-Werte zugrunde gelegt, wobei von zwei benachbarten Punkten jeweils nur einer benutzt wurde. Das schraffierte Gebiet entspricht dem durch Diffusion verbrannten Anteil. Man muß erwarten, daß die schraffierte Fläche um so schmäler ausfällt, je höher das Molekulargewicht des dem Sauerstoff beigemischten brennbaren Gases ist. Das kommt in der Tatsache zum Aus-

druck, daß solche aufsteigende Flammen außer beim Wasserstoff sonst kaum beobachtet sind[1]). Bei anderen Gasen verläuft die Umsatzkurve praktisch horizontal, indem entweder alles oder nichts verbrennt. Das schraffierte Gebiet in Abb. 7 schrumpft dementsprechend vollständig zusammen. Danach ist es auch ohne weiteres zu verstehen, daß in Abb. 3 die Umsatzkurve für das schwerere D_2 merklich flacher verläuft als die Kurve für das leichte H_2.

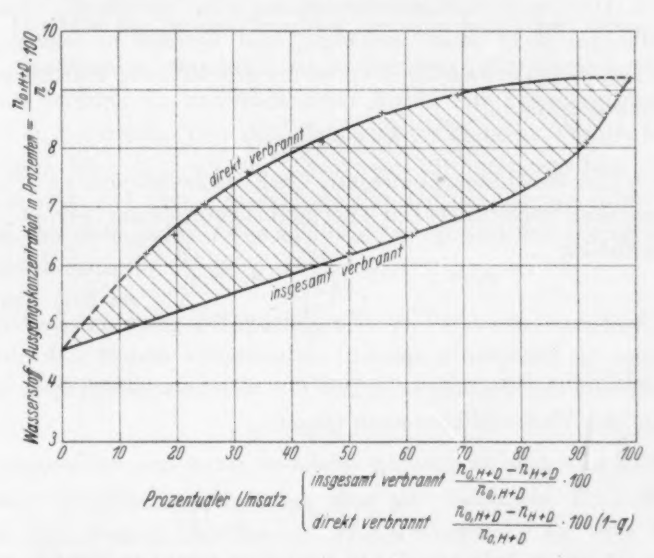


Abb. 7. Umsatzkurven für aufsteigende Flammen in 50%-H_2—50%-D_2-Gemischen mit Sauerstoff. Untere Kurve: insgesamt verbrannter Anteil. Obere Kurve: direkt von der Flamme erfaßter Anteil. Der horizontale Abstand zweier Randpunkte der schraffierten Fläche gibt den in die Flamme diffundierten Anteil.

e) Der Einfluß der Thermodiffusion.

1. Wir haben schon eingangs betont, daß wegen des an der Flammengrenze herrschenden Temperaturgradienten auch Thermodiffusion auftritt. Sie wird jedenfalls die Ernährung der Flamme begünstigen: der Wasserstoff, sowohl der leichte als auch der schwere, bevorzugt infolge seines im Vergleich zum Sauerstoff kleineren

---

[1]) Eine Ausnahme bilden überfettete Gemische; bei diesen beobachtet man für hohe Molekulargewichte der Kohlenwasserstoffe an der oberen Zündgrenze in bezug auf die Verbrennung des Sauerstoffes ähnliche Verhältnisse wie bei aufsteigenden Wasserstoffflammen.

Molekulargewichtes die heißeren Gebiete. Wir können uns für eine qualitative Betrachtung auf den ebenen Fall beschränken. Der Ausdruck für den aus gewöhnlicher Diffusion und Thermodiffusion zusammengesetzten Diffusionsstrom lautet

$$n'_r + n''_r = n_r = -D\frac{\partial c}{\partial r} - Dc\cdot\alpha(1-\gamma)\frac{\partial \ln T}{\partial r}. \quad (12)$$

Dabei bedeutet γ den Molenbruch des Wasserstoffes und ist in unserem Falle $\ll 1$. Die Thermodiffusionskonstante α ist von der H_2- (bzw. D_2-) Konzentration nicht stark abhängig und beträgt in unserem Fall (H_2 bzw. $D_2 \leftrightarrow O_2$) etwa 0·25. Nun ist der gewöhnliche Diffusionsstrom größenordnungsmäßig

$$n'_r \approx -D\frac{c}{l},$$

wo l wie früher eine Linearabmessung des Zwischenraumes zwischen den Flammenfäden bezeichnet. Der Thermodiffusionsstrom beträgt größenordnungsmäßig

$$n''_r \approx -D\alpha c\frac{1}{T}\frac{\Delta T}{l} = n'_r\cdot\alpha\frac{\Delta T}{T},$$

ist also bestimmt um den Faktor α kleiner. Die gewöhnliche Diffusion wird daher die Hauptrolle spielen; insbesondere ändert sich nichts an der exponentiellen Zeitabhängigkeit (7), welche wesentlich in die Berechnung des Flammenvolumens eingeht.

2. Man kann diese Abschätzung verbessern, indem man die verallgemeinerte Gleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r}\left[D\left(\frac{\partial c}{\partial r} + c\alpha\frac{d\ln T}{dr}\right)\right], \quad (13)$$

welche gemäß (12) an Stelle von (1) tritt, diskutiert. Dazu schreiben wir statt (13)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r}\left[\frac{D}{T^\alpha}\frac{\partial}{\partial r}(T^\alpha c)\right].$$

Ebenso wie wir früher die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten nicht exakt berücksichtigten, werden wir jetzt den Faktor $DT^{-\alpha}$ herausziehen und durch einen mittleren Wert — gekennzeichnet durch den Index Null — ersetzen. Man hat dann einfach

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_0\frac{\partial^2}{\partial r^2}\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^\alpha c\right]. \quad (14)$$

$(T/T_0)^\alpha$ wächst nun aber, für $\alpha = 1/4$, nur um den Faktor 1, 4, wenn T zwischen 300° abs. und 1200° abs. variiert. Daher gelangt man von (14) in analoger Weise zu einer (4) entsprechenden Gleichung mit nur wenig veränderten Koeffizienten und kann alle weiteren, zu Gleichung (7) führenden Schlüsse übernehmen.

3. Insgesamt können wir feststellen, daß die Thermodiffusion keinen entscheidenden Einfluß auf die Größe des Entmischungseffektes besitzt. Es muß aber betont werden, daß die ersten S. 133 erwähnten Versuche, die den einen von uns zur Beschäftigung mit

der Thermodiffusion brachten, Trennfaktoren von etwa 3·7 für das Restgas lieferten. So große Trennfaktoren könnten durch die gewöhnliche Diffusion allein nicht mehr gedeutet werden. Wenn auch in der vorliegenden Arbeit diese unveröffentlichten und unsicheren Versuche nicht reproduziert werden konnten, so kommt ihnen doch die Bedeutung zu, daß sie seinerzeit die Entwicklung des Trennrohrverfahrens veranlaßt haben.

f) Größe der Entmischung bei Isotopen beliebiger Masse.

1. Man kann prinzipiell daran denken, die Anreicherung des schweren Isotops im unverbrannten Anteil zur Trennung beliebiger Isotope zu benutzen. Um den dabei zu erzielenden Trenneffekt abzuschätzen, brauchen wir nur Gleichung (10) heranzuziehen. Wir bezeichnen mit ΔD den Unterschied der Diffusionskonstanten beider Isotope, mit dem Index J das leichtere Isotop und mit D eine mittlere Diffusionskonstante.

Nach (10) ist

$$F_g = \left(\frac{V_1}{V} \cdot \frac{n_{0,J}}{n_J}\right)^{\Delta D/D}. \tag{17}$$

Da V_1/V notwendig $\leqq 1$ ist, können wir dafür auch schreiben

$$F_g \leqq \left(\frac{n_{0,J}}{n_J}\right)^{\Delta D/D}. \tag{18}$$

Mit dem Gleichheitszeichen ist dies die bekannte Rayleighsche Formel der idealen Destillation. Der Trenneffekt ist also bei der partiellen Verbrennung, wenn $V_1/V < 1$, noch schlechter als bei idealer Destillation; dies rührt davon her, daß das unmittelbar verbrennende Gas zur Entmischung überhaupt nichts beiträgt.

Nun ist schon die Ausbeute bei idealer Destillation äußerst gering, wenn der Trennexponent $\Delta D/D$ klein ist. Für $C^{12}H_4$ und $C^{13}H_4$ beispielsweise ist $\Delta D/D \approx \Delta M/2M = 1/33$. Soll etwa der Trennfaktor $F_g = e$ sein, so müßte $n_{CH_4}/n_{0,\,CH_4} = e^{-33}$ werden. Um demnach 1 cm³ Methan herzustellen, in dem der Gehalt an $^{13}CH_4$ von $\sim 1\%$ auf $\sim 3\%$ erhöht ist, wären bereits 200 Millionen Kubikmeter Methan erforderlich, wenn man mit dem idealen Verfahren arbeiten würde — bei partieller Verbrennung aber noch viel größere Mengen. Daher kann man bei der unvollständigen Verbrennung von beliebigen Isotopen im allgemeinen keine Entmischung beobachten. Dies ist nur bei den Wasserstoffisotopen dank ihrer großen relativen Massendifferenz möglich.

2. Die von manchen Autoren beobachteten Dichteschwankungen des Verbrennungswassers von organischen Substanzen verschiedener Herkunft sind also auf keine während der Verbrennung stattfindenden isotopen Diffusionseffekte, sondern mit Bestimmtheit auf andere Ursachen zurückzuführen.

Wir danken Herrn Dr. G. Dickel für die Isotopenanalysen mit einer Gaswaage, die uns die Deutsche Forschungsgemeinschaft freundlicherweise zur Verfügung gestellt hat. Desgleichen sind wir Herrn Feinmechanikermeister E. Holz und Herrn Oberwerkführer M. Steigelmann für ihre Hilfe bei der Herstellung der Apparatur dankbar.

München, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Feinfraktionierkolonne ganz aus Glas unter Verwendung von Mehrkammerrohren*).

Von

Karl Klein, Hermann Stage und Georg R. Schultze.

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 16. 6. 41.)

1. Es werden die Anforderungen, die an Laboratoriumskolonnen zu stellen sind, diskutiert.

2. Zur Trennung empfindlicher Stoffe eignen sich nur Kolonnen, die ganz aus Glas hergestellt werden, d. h. besonders Bodenkolonnen. Die bisher wirksamsten Bodenkolonnen werden besprochen.

3. Es wird eine neue Bodenkolonne beschrieben, die unter Verwendung von Mehrkammerrohren hergestellt worden ist. Ihre Wirksamkeit wird mit zehn theoretischen Böden und einem Bodenwert von 6 cm angegeben.

4. Ein Vergleich mit den Angaben der Literatur zeigt die Überlegenheit der neuen Kolonne gegenüber den bisher üblichen Modellen.

In den letzten Jahren sind zahlreiche Arbeiten erschienen, in denen die Anforderungen, die an Laboratoriumskolonnen zu stellen sind, diskutiert werden. Es sei hier besonders auf die Arbeiten von J. H. Bruun[1]), C. Koeppel[2]) und H. Grosse-Oetringhaus[3]) verwiesen. Folgende Bedingungen müssen von einer guten Laboratoriumskolonne erfüllt werden:

1. Große Trennschärfe bei günstiger Destillationsgeschwindigkeit.
2. Geringer „Hold-up".
3. Indifferenz gegen das Destillationsgut.

Die Trennschärfe ist innerhalb gewisser praktischer Grenzen von der Destillationsgeschwindigkeit abhängig. Dem Praktiker liegt selbstverständlich daran, in einer möglichst geringen Zeit die schärfste Trennung zu erzielen.

Unter „Hold-up" versteht man die während der Destillation in der Kolonne arbeitende Flüssigkeitsmenge. Diese ist nach unseren Versuchen bei Bodenkolonnen um etwa 20% geringer als die im

*) Herrn Prof. Bodenstein zum 70. Geburtstag gewidmet.

[1]) J. H. Bruun und S. D. West, Ind. Engng. Chem. Analyt. Ed. **9** (1937) 247/48. [2]) C. Koeppel, Öl u. Kohle, Petroleum **36** (1940) 194/196. [3]) H. Macura und H. Grosse-Oetringhaus, Brennstoff-Chem. **19** (1938) 437 bis 439. Öl u. Kohle, Erdöl u. Teer **14** (1939) 591/600.

Ruhezustand in der Kolonne verbleibende Stoffmenge[1]). Für Laboratoriumskolonnen ist es zweckmäßiger, an Stelle des „Hold-up's" den Begriff des „Arbeitsvolumens" einzuführen. Unter Arbeitsvolumen wollen wir die nach der Destillation in der Kolonne und im Destillationskolben zurückbleibende Flüssigkeitsmenge verstehen; diese kann nicht als Destillat gewonnen werden. Zur Destillation muß also mindestens die als Arbeitsvolumen definierte Flüssigkeitsmenge vorhanden sein. Die Forderung eines geringen Arbeitsvolumens ist naturgemäß für analytische Kolonnen von ungleich größerer Bedeutung als für Kolonnen zur präparativen Trennung.

Wie bei den technischen Kolonnen unterscheidet man auch im Laboratorium zwischen Boden- und Füllkörperkolonnen. Die hier gebräuchlichen Boden- und Füllkörperkolonnen zeigen etwa die gleiche Wirksamkeit. Die wirksamsten Füllkörper, d. h. Füllkörper mit größter Oberfläche bei geringstem Volumen und günstigster Oberflächenbeschaffenheit zum Phasenaustausch[2])[3])[4]) bestehen aus Metall. Sie erfüllen also nicht die Bedingung der Indifferenz. Wollte man sie aus Glas bauen, so wären sie für Laboratoriumszwecke viel zu groß. Untersuchungen von M. WEIMANN[5]) haben ergeben, daß das Verhältnis von Säulendurchmesser zu Füllkörpergröße 20:1 möglichst nicht unterschreiten soll.

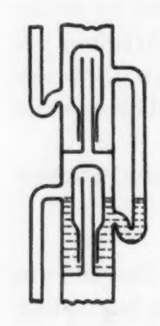


Abb. 1. BRUUN-Kolonne.

J. H. BRUUN gibt in einer Arbeit an[6]), daß eine nach den in der Technik angewandten Prinzipien gebaute Bodenkolonne aus konstruktiven Gründen einen Durchmesser von mindestens 35 mm aufweisen muß, wodurch zwangsläufig ein großes Arbeitsvolumen bedingt ist. BRUUN hat nun versucht, diese Nachteile durch die Konstruktion einer Glaskolonne zu beseitigen, bei der die rückfließende Flüssigkeit durch Seitenarme von Boden zu Boden geleitet wird, wie aus Abb. 1 ersichtlich

[1]) Diese Angabe bezieht sich auf die später beschriebene Bodenkolonne.
[2]) E. KIRSCHBAUM, Destillier- und Rektifiziertechnik. Berlin 1940. S. 228 ff.
[3]) E. JANTZEN, Das fraktionierte Destillieren und das fraktionierte Verteilen als Methoden zur Trennung von Stoffgemischen. Dechema-Monographie Nr. 48. Berlin 1932, S. 29 u. 33. [4]) K. THORMANN, Destillieren und Rektifizieren. Leipzig 1928. S. 86 ff. [5]) M. WEIMANN, Angew. Chem. Beiheft 6 (1933). Auszug: Chem. Fabrik 6 (1933) 411 bis 413. E. KIRSCHBAUM gibt neuerdings (loc. cit. S. 243 u. S. 247) ein Verhältnis von 10:1 an. [6]) J. H. BRUUN, Ind. Engng. Chem. Analyt. Ed. 1 (1929) 212/13.

ist[1]). Abgesehen von dem Nachteil einer erhöhten Zerbrechlichkeit bietet eine solche Konstruktion vom theoretischen Standpunkt aus wärmetechnische Mängel[2]). Zur Beseitigung dieses Fehlers wendet BRUUN eine elektrisch beheizte Isolation an, wodurch sich andere Schwierigkeiten ergeben.

Eine andere Lösung des Problems streben W. H. KEESOM und Mitarbeiter[3]) an. Doch auch gegen diese Konstruktion ergeben sich Bedenken wegen ihrer Bruchempfindlichkeit bei mechanischen Einflüssen oder infolge der Schwierigkeiten ihrer Herstellung.

Wir haben eine Bodenkolonne ganz aus Glas konstruiert, die neben großer Trennschärfe bei schneller Einstellung des Gleichgewichtes und günstiger Destillationsgeschwindigkeit ein relativ geringes Arbeitsvolumen aufweist und korrosionsbeständig ist. Es wurde versucht, die oben gekennzeichneten Mängel in der nachstehend beschriebenen Weise zu beheben. Aus den erwähnten Gründen ergibt sich, daß die Flüssigkeitsrücklaufrohre mit in den Hauptkörper einzubauen sind. Dies läßt sich durch die Anwendung von Glasrohren mit achsenparallelen Scheidewänden, sogenannten Mehrkammerrohren, erreichen, wie im folgenden beschrieben wird.

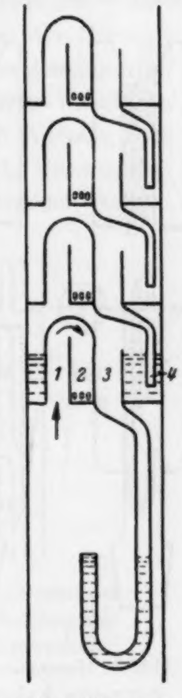


Abb. 2. Element der neuen Kolonne mit Dreikammerrohren.

Der in Abb. 2 und 2a schematisch dargestellte Kolonnenteil zeigt die Konstruktion des neuen Laboratoriumsgerätes in Längs- und Querschnitt. Durch die Verwendung der Mehrkammerrohre ist es bei kleinsten Dimensionen möglich geworden, Dampfweg und



Abb. 2a. Horizontalschnitt.

---

[1]) Vgl. die beiden zitierten Stellen und ausführliche Beschreibung: J. H. BRUUN und S. T. SCHICKTANZ, Bur. Stand. J. Res. 7 (1931) 851 bis 882.

[2]) Schon S. YOUNG hat im Hinblick auf den LE-BEL-HENNINGER-Aufsatz auf die Kühlwirkung der rückfließenden Flüssigkeit in den Seitenarmen durch die Luft hingewiesen: YOUNG-PRAHL: Theorie und Praxis der Destillation. Berlin 1932, S. 162.

[3]) W. H. KEESOM, H. VAN DIJK und J. HAANTJES, Kon. Akad. Wet. Amsterdam 36 (1933) 248 bis 251. Physica 1 (1934) 1109 bis 1114. W. H. KEESOM und J. HAANTJES, Physica 2 (1935) 981 bis 985.

Rückfluß in einem Mantel mit nur 18 mm Innendurchmesser unterzubringen. Somit sind alle Einzelteile fest und sicher in den schützenden Mantel eingebaut. Abb. 2a stellt einen Schnitt durch einen Boden dar. Es bedeuten 1, 2 und 3 die einzelnen Kammern des Mehrkammerrohres. Der vom Destillationskolben kommende Dampf tritt in Pfeilrichtung (Abb. 2) durch die unten offene Kammer 1 in die unten geschlossene Kammer 2 des ersten Bodens ein. Die beiden Kammern sind oben überbrückt und nach oben dicht abgeschlossen. Knapp über dem Boden der Kammer 2 sind kleine Löcher nach zwei Seiten angeordnet, durch die der Dampf in Pfeilrichtung (Abb. 2a) durch die auf dem ersten Boden angesammelte Flüssigkeit sprudelt. Der Dampfstrom kommt so in innige Berührung mit dem Rückfluß. Der Rückfluß erfolgt über die oben offene, mit dem ovalen Rohr 4 nach unten durch den Boden verlängerte Kammer 3 (Abb. 2). Die folgenden Böden arbeiten in der gleichen Weise. Auf jedem Boden befindet sich im Ruhestand etwa 1 cm³ Flüssigkeit. Das Arbeitsvolumen liegt bei 40 cm³ gegenüber 30 cm³ für die Füllkörperkolonne nach GROSSE-OETRINGHAUS. Das Dreikammerrohr ist sehr breit gehalten. Je weniger Lumen zwischen ihm und dem Außenmantel vorhanden ist, um so geringer kann also die zu destillierende Flüssigkeitsmenge sein. Weiter bietet ein möglichst weites Dreikammerrohr dem Dampf einen geringeren Widerstand und gestattet einen ausreichenden Rücklauf.

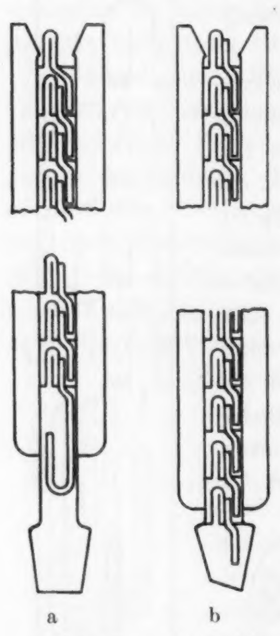


Abb. 3. Gesamtansicht der neuen Kolonne.

Um eine recht handliche Kolonne zu erhalten, wurde sie zerlegbar gebaut und in Abteilungen zu je 25 Böden ausgeführt; dies erleichtert auch die Herstellung wesentlich. Die einzelnen Teile werden mittels Normalschliffs zusammengesetzt (Abb. 3a u. b). So ist es möglich, je nach Wunsch mit 25, 50 oder 100 Böden zu arbeiten. Durch die in Abb. 4 gezeigte Abänderung läßt sich **jede** Abteilung für sich allein als Destillationskolonne verwenden. Dabei wird das in Abb. 4a wiedergegebene Zweikammerrohr auf den zugehörigen Schliff in Abb. 4 als Kondensatabfluß aufgesetzt. Die Bauart des obersten Bodens der

unteren Abteilung bietet die Möglichkeit der Entwicklung eines neuen Bodentyps, der ein wesentlich geringeres Arbeitsvolumen[1]) aufweist. Hierüber wird später berichtet.

Die Isolierung der Aufbaukolonne kann mit Isolierstoffen geschehen. Die Kolonne ist von uns aber auch mit einem mit Sehschlitz versehenen, versilberten, hochevakuierten Vakuummantel ausgestattet worden, wie in Abb. 3 gezeigt wird. Die Schliffübergänge werden zweckmäßig während der Fraktionierung mit etwas Isolierstoff umgeben. Mittels des am oberen Ende der Kolonne angebrachten Normalschliffes ist es möglich, jeden gewünschten Aufsatz zu verwenden. Wir benutzten einen totalkondensierenden Aufsatz, wie er von U. v. WEBER im L. EBERTschen Laboratorium entwickelt worden ist[2]).

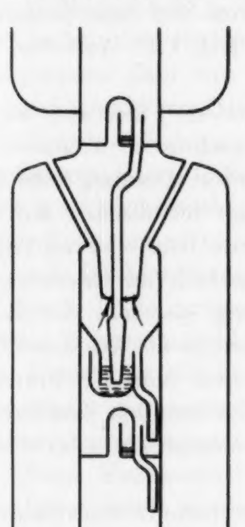


Abb. 4. Neue Bauart der Verbindungsstücke.

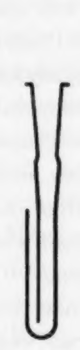


Abb. 4a.

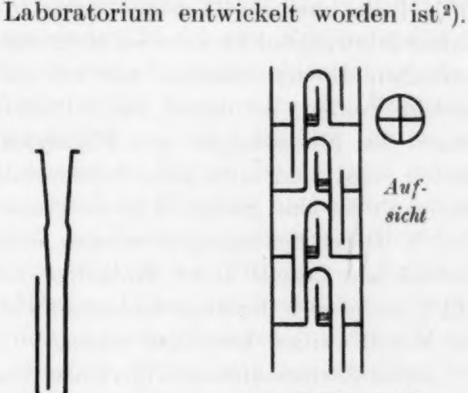


Abb. 5. Element der neuen Kolonne mit Vierkammerrohren.

Werden an Stelle der beschriebenen Dreikammerrohre solche mit vier Kammern verwendet, so läßt sich eine Kolonne von noch geringerem Durchmesser anfertigen. Der innere Querschnitt des Mantelrohres bei der Anordnung, wie sie Abb. 5 zeigt, beträgt nur 14 bis 15 mm[3]). Es werden dann auf jedem Boden weniger als 0·5 cm³ Flüssigkeit festgehalten. In dieser Anordnung ist das Arbeitsvolumen also

[1]) Auf jedem Boden befinden sich etwa 0·2 cm³ Flüssigkeit. [2]) U. v. WEBER, Angew. Chem. **52** (1939) 607/10. [3]) In der Längsschnittzeichnung der Abb. 5 sind die vier Kammern nebeneinander angeordnet. Das Vierkammerrohr läßt sich aber auch in der durch die Querschnittzeichnung der Abb. 5 wiedergegebenen Weise ausführen.

wesentlich geringer als bei den entsprechenden Füllkörperkolonnen, aber auch kleiner als bei den Bodenkolonnen von BRUUN und KEESOM. Letzterer gibt an[1]), daß er mit der von ihm beschriebenen Kolonne die Grenze des Möglichen erreicht hat, wobei auf jedem Boden während der Destillation etwa 1 cm^3 vorhanden sind. Unsere Untersuchungen zeigen, daß dieser Wert auf ein Fünftel herabgesetzt werden kann.

Unsere Kolonne hat bei einer Destillationsgeschwindigkeit von 1 cm^3 in 1·5 Minuten eine Wirksamkeit von 10 theoretischen Böden (Benzol—Heptan) bei einer Länge von 62 cm und einer praktischen Bodenzahl von 25. Somit ergibt sich ein H.E.T.P.-Wert von rund 6 cm[2]).

Der Wirkungsgrad eines praktischen Bodens[3]) liegt also bei etwa 40%. In zahlreichen Arbeiten wird für technische Kolonnen ein Bodenwirkungsgrad bis zu etwa 90% angegeben. Derartig hohe Wirksamkeiten dürften indessen nur bei solchen technischen Kolonnen erreicht werden, bei denen durch Prallwände oder anderen Vorrichtungen das Mitschleppen von Flüssigkeitsnebeln im Gasstrom vermieden wird und eine gute Schaumbildung oberhalb der Bodenflüssigkeit für eine genügend große Phasengrenze als Austauschfläche sorgt[4]). Diese Bedingungen werden nach dem heutigen Stand der Technik am besten durch Kolonnen mit rotierenden Einsätzen erfüllt[5]), wobei sich derartige Kolonnen wohl niemals ohne Verwendung von Metall werden herstellen lassen.

Laboratoriumskolonnen erreichen eine so hohe Bodenwirksamkeit nicht. Der gefundene Wirkungsgrad von 40% liegt allerdings tiefer

---

[1]) KEESOM und HAANTJES, Physica **2** (1935) 982. [2]) H.E.T.P.-Wert: hight equivalent to a theoretical plate; als Verdeutschung bringen wir den Ausdruck „Bodenwert" in Vorschlag. [3]) K. THORMANN, loc. cit., S. 38. E. KIRSCHBAUM gibt eine andere Definition des Bodenwirkungsgrades: loc. cit., S. 211 und Chem. Fabrik **14** (1941) 96. [4]) E. KIRSCHBAUM, loc. cit., S. 185ff. D. B. KEYES, Chem. metallurg. Engng. **38** (1931) 226/27. [5]) D. B. KEYES: Chem. metallurg. Engng. **38** (1931) 226/27. I. E. MYERS, W. I. JONES, J. chem. Soc. London **127** (1925) 4/8. G. B. PEGRAM, H. C. UREY, J. HUFFMAN, Bull. Amer. physic. Soc. **11** (1936) Nr. 2, 32. J. R. HUFFMAN, H. C. UREY: Ind. Engng. Chem. **29** (1937) 531/35. B. J. MAIR, C. B. WILLINGHAM, Bur. Stand. J. Res. **22** (1939) 519/27. Sh. D. LESESNE, H. L. LOCHTE, Ind. Engng. Chem., Anal. Ed. **10** (1938) 450. R. H. BAKER, CH. BARKENBUS, C. A. ROSWELL, Ind. Engng. Chem., Anal. Ed. **12** (1940) 468/71. Vergleiche Literaturzitate besonders auch in Hinblick auf Flüssigkeitsvernebelung und Schaumbildung Nr. 38—133 in: B. WAESER, Chem. Fabrik **14** (1941) 214 bis 220.

als der unter optimalen Bedingungen erreichbaren Wirksamkeit unserer Kolonne wahrscheinlich entspricht. Durch Verbesserung von Arbeitsbedingungen und relativ nebensächlichen Konstruktionselementen wird eine Steigerung angestrebt. Immerhin sind wir mit unseren Angaben in bester Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren, z. B. W. H. KEESOM[1]), der eine Bodenwirksamkeit von 50% errechnet, wobei Einstellzeiten von 18 Stunden erforderlich sind. Unsere Angaben beziehen sich demgegenüber auf Einstellzeiten von nur 3 bis 5 Stunden.

J. H. BRUUN gibt in einer Arbeit[2]) für eine 80 cm lange Kolonne mit 20 praktischen Böden einen Bodenwert von 4 cm an. Die hieraus sich ergebende Zahl von 20 theoretischen Böden verlangt also eine Bodenwirksamkeit von 100%, die selbst in den hervorragend arbeitenden technischen Kolonnen niemals erreicht wird[3]). Da in der Arbeit keine näheren Daten enthalten sind, läßt sich eine Erklärung für die zweifellos zu hoch geschätzte theoretische Bodenzahl nicht angeben.

Es wird vermutet, daß die in die Berechnung der Bodenzahl eingehende Rücklaufmenge zu niedrig angesetzt wurde[4]), da sie am Kopf der Kolonne gemessen worden ist. Durch die nie ganz zu vermeidende Wärmeabstrahlung nimmt der Rücklauf nach unten hin zu. Durch Benutzung der am Fuß der Kolonne gemessenen Rücklaufmenge erhält man nach der von McCABE und THIELE[5]) angegebenen Berechnungsgrundlage einen Minimalwert der theoretischen Bodenzahl. Dieser Minimalwert wurde von uns benutzt. In einer bereits genannten Arbeit[6]) werden von J. H. BRUUN mit dem auch von uns benutzten Zweistoffsystem (Benzol—Äthylenchlorid[7])) bei gleicher

[1]) H. W. KEESOM und Mitarbeiter, Physica 1 (1934) 1113 und 1114. Siehe auch: Z. DANES, Chem. Listy Védu Prumysl 33 (1939) 153/56, C 1939 II, 2817: Bei 50 praktischen Böden ergeben sich ungefähr 24 theoretische Böden (also Bodenwirksamkeit 48%). Die Kolonnenlänge beträgt 250 cm; als Bodenwert erhält man also etwa 10 cm. [2]) J. H. BRUUN und WEST, loc. cit. [3]) E. KIRSCHBAUM, loc. cit., S. 205ff. K. THORMANN, loc. cit., S. 38. E. JANTZEN, loc. cit. S. 19; siehe auch A. J. V. UNDERWOOD: Trans. Inst. Chem. Engr. 10 (1932) 112/152, bes. S. 139. D. B. KEYES, loc. cit. [4]) Auch S. T. SCHICKTANZ (Bur. Stand. J. Res. 12 (1934) 259/61)) führt eine über 100% errechnete Bodenwirksamkeit auf eine zu hoch angesetzte Rücklaufmenge zurück. [5]) W. L. McCABE, E. W. THIELE: Ind. Engng. Chem. 17 (1925) 605/11; siehe auch K. THORMANN: loc. cit. S. 39 und E. KIRSCHBAUM: loc. cit. S. 64ff. [6]) BRUNN und WEST, loc. cit. [7]) Selbstverständlich wurden die Werte unserer 25-Bodenkolonne mit denen der „30-plate medium-size" Kolonne und nicht mit denen der „60-plate small-size" Kolonne von BRUUN verglichen. Die der letzteren entsprechenden Werte werden später mitgeteilt.

Ausgangskonzentration, etwa gleicher Destillationsgeschwindigkeit[1], größerer Ausgangsmenge[2], größerer Bodenzahl[3]), größerer Kolonnenlänge[4]) und größerem Rücklaufverhältnis[5]) ähnliche Ergebnisse erzielt[6]).

Wir glauben uns zu dem Schluß berechtigt, daß unsere Kolonne wesentlich wirksamer ist als die bisher benutzten Bodenkolonnen.

Diese Entwicklungsarbeit wurde im Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Reichsamtes für Wirtschaftsausbau durchgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. P. A. THIESSEN, sowie den beiden, unsere Arbeit fördernden Stellen sagen wir unseren verbindlichsten Dank.

[1]) BRUUN 0·9 cm^3, wir 0·7 cm^3 in einer Minute. [2]) BRUUN 1500 cm^3, wir 200 cm^3. S. T. SCHICKTANZ gibt an (Bur. Stand. J. Res. **11** (1933) 89/92), daß durch Vergrößerung der Ausgangsmenge die Trennschärfe erhöht wird. [3]) BRUUN 30, wir 25 Böden. [4]) BRUUN 250 cm, wir 62 cm. [5]) BRUUN am Kopf der Kolonne 10:1, wir am Fuß der Kolonne 8:1; über Einfluß des Rücklaufverhältnisses auf die Trennung siehe: S. T. SCHICKTANZ, Bur. Stand. J. Res. **11**, 89/92, Tabelle S. 92. [6]) BRUUN 78 Mol %, wir 74·83 Mol % Benzol als Höchstkonzentration im Destillat. Aus dem angegebenen Kurvenbild ist nicht ersichtlich, ob die Anfangskonzentration des Destillats von 78% tatsächlich bestimmt oder durch Extrapolation ermittelt wurde.

Berlin-Dahlem, Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie.

Einfluß von Trägerstruktur und Herstellungsverfahren auf *Pt*-Katalysatoren*).

Von

Th. Schoon und E. Beger.

(Mit 16 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 10. 5. 41.)

Katalytische Aktivität scheint gebunden zu sein an kristalline Elemente mit deutlicher Trachtausbildung. Feinkristalline Struktur begünstigt Hydrierungswirkung, Konglomeratbildung Dehydrierungseigenschaften eines Katalysators. Die Struktur des Trägers ist wesentlich für Größe und Ausbildung der sich bildenden Kristallite. Unterlage und Herstellungsverfahren enthalten trachtbeeinflussende Faktoren, die im einzelnen noch nicht festzulegen sind. Wahrscheinlich ist die Herstellung von Katalysatoren mit bestimmten Eigenschaften zurückzuführen auf das Problem, die Trachtausbildung von kleinen Kristallen zu beeinflussen.

Die Tatsache, daß Metalle wie Oxyde nur dann als Katalysatoren wirksam sind, wenn sie bereits sehr feinteilig hergestellt werden, fast nie aber bei beliebig feiner mechanischer Zerteilung, läßt vermuten, daß die einzelnen Teilchen im aktiven Zustand natürlich gewachsene Flächen, Kanten und Ecken aufweisen müssen.

Man kann jedoch bisher nur vermuten, daß für die katalytische Aktivität eines Katalysators hauptsächlich maßgebend die morphologische Eigenart und erst in zweiter Linie die chemische Konstitution bedeutsam ist. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, Klarheit über diese an sich bekannte Möglichkeit zu erlangen. Jedoch können alle bisherigen indirekten Methoden zur Abschätzung von Oberflächengestalt und -größe bei Katalysatoren nur Mittelwerte liefern. Erwähnt seien Vergleiche der Lösungsgeschwindigkeiten[1]) und der Adsorptionsfähigkeit für Gase oder Farbstoffe[2]). Auch die HAHNsche Emaniermethode[3]) ist verwandt worden, ferner die Verbreiterung von Röntgen-[4]) und von Elektroneninterferenzen[5]). Die einzige Möglichkeit, direkt morphologische Daten zu erhalten, bietet das Über-

*) Herrn Professor BODENSTEIN zum 70. Geburtstag gewidmet.

[1]) O. SCHMIDT, Z. physik. Chem. **118** (1925) 193. [2]) F. PANETH und VORWERK, Z. physik. Chem. **101** (1922) 445 und 488 und G. M. SCHWAB und H. SCHULTES, Angew. Chem. **45** (1932) 341. [3]) O. HAHN, Naturwiss. **17** (1929) 295. [4]) R. BRILL und PELZER, Z. Kristallogr. **68** (1928) 387 und **72** (1936) 398. [5]) TH. SCHOON und R. HAUL, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 109.

mikroskop. Als erstem gelang es BEISCHER[1]), damit wertvolle Einblicke in das differenzierte Gefüge der Oberflächengestaltung von Katalysatoren zu gewinnen.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich damit, Aktivität und morphologische Erscheinungsformen von Edelmetall-Katalysatoren festzustellen.

I. Bisher vorliegende Auffassungen über das Wesen der Katalysatorenwirkung.

Katalytische Wirkung muß in jedem Falle auf eine Adsorption zurückgeführt werden, demgemäß gelten die folgenden Ausführungen ursprünglich für den Adsorptionsprozeß.

LANGMUIR[2]) nahm alle Gitterpunkte der obersten Ebene als energetisch gleichberechtigt an. Die experimentelle Verwirklichung einer solchen sehr dünnen adsorbierenden Schicht in neuester Zeit durch BEECK und Mitarbeiter[3]) ergab jedoch überraschenderweise, daß die Adsorptionsfähigkeit und katalytische Aktivität einer solchen Schicht extrem gering waren. Erst von einer Schichtdicke entsprechend etwa 10000 Atomen übereinander — d. h. erst nach Eintritt regulärer Kristallitbildung — war ein Anstieg der Aktivität auf ein normales Maß zu beobachten.

Aus Messungen der Adsorptionswärmen war schon früher TAYLOR[4]) zu einer Korrektur der LANGMUIRschen Anschauung gekommen. Danach sollen in der Oberfläche verschiedene Arten elementarer Adsorptionsstellen — auch mit verschiedenen Eigenschaften — vorkommen, denen unterschiedliche Werte der Adsorptionswärme entsprechen. Diese „aktiven Zentren" TAYLORS sind als Gebilde stärker ungesättigten Charakters anzusehen, die aus der vollständig ausgebildeten Gitterebene herausragen. Nähere Annahmen darüber wurden von TAYLOR nicht gemacht. Jedenfalls besitzen diese die Fähigkeit, einzelne Molekeln so zu beeinflussen, daß das Absorbat einer Reaktion zugänglicher wird.

Über TAYLOR hinausgehend versuchte SMEKAL[5]) die katalytische Aktivität Kristallbaufehlern — den Lockerstellen — die in jeder Oberfläche auftreten müssen, zuzuschreiben und diese gewissermaßen mit den „aktiven Zentren" zu identifizieren.

[1]) M. v. ARDENNE und D. BEISCHER, Angew. Chem. **53** (1940) 103. [2]) I. LANGMUIR, Trans. Faraday Soc. **17** (1922) 621 und frühere Arbeiten. [3]) BEECK, WHEELER und SMITH, Bull. Amer. phys. Soc. **13** (1939) 17. [4]) H. S. TAYLOR, Z. physik. Chem. **30** (1926) 145 und Proc. Roy. Soc. London (A) **108** (1925) 105. [5]) A. SMEKAL, Z. Elektrochem. **35** (1930) 567.

Verschiedene Gründe sprechen nun dafür, die kinetisch homogenen „aktiven Zentren" TAYLORS als energetisch nicht gleichberechtigte Zustände anzusehen. Ein randständiges Atom z. B. bedingt eine Anzahl verschiedener Energiestufen, von denen eine (vielleicht nicht einmal die energiereichste) als aktiv für bestimmte Prozesse angesehen werden kann. Ferner bedeutet das Vorhandensein einer unteren Grenze der Aktivierungswärme, daß eine obere Grenze der Ungesättigtheit existiert. Endlich zeigt die Abhängigkeit von Zerfallskonstanten und Belegungsdichten einer unimolekularen Schicht nach DOHSE[1]) zum Teil einen horizontalen Verlauf. Dies läßt darauf schließen, daß Atome gleicher Energie in größerer Zahl vorhanden sein müssen.

Dementsprechend sieht SCHWAB[2]) nicht homogene Flächen, sondern lineare Inhomogenitäten in der Fläche als Sitz der Adsorption und der katalytischen Reaktionen an.

Daß eindimensionale Phasengrenzen Gebiete besonderer Wirksamkeit sind, ist einleuchtend. Kanten sind z. B. bevorzugte Gebiete für neue Kristallbildung. Sie ermöglichen auch Austauschadsorption. Für Korngrenzen gelten ähnliche Verhältnisse wie für Kanten, während die Ecken vermutlich wegen zu geringer Zahl und des hohen Adsorptionsvermögens praktisch nicht mehr wesentlich sein werden.

Ob man die Flächen als Adsorptionsgebiete ablehnen kann, ist nach Untersuchungen von SCHOON und KLETTE[3]) zumindest fraglich. Es erweckt den Anschein, als ob man, über SCHWAB hinausgehend, auch in wohldefinierten Kristallflächen, vor allem in hochindizierten (sogenannten Vizinalflächen), die Adsorptions- und Katalysatorwirkung lokalisieren kann. In jedem Falle aber erscheint es danach berechtigt, die aktiven Zentren als homogene und kristallographisch definierte Systeme anzusehen. Dann müssen natürlich auch die kleinen Kristalle eines Katalysators kristallographisch wohldefiniert und trachtmäßig sauber ausgebildet sein.

II. Experimenteller Teil.

1. Versuchsmaterial.

Die Untersuchungen erfolgten in der Hauptsache an selbsthergestellten *Pt*-Katalysatoren auf verschiedenen Trägersubstanzen. Um

---

[1]) H. DOHSE, Z. physik. Chem. (B) **6** (1929) 343 und Z. Elektrochem. **36** (1930) 677. [2]) G.-M. SCHWAB und E. PIETSCH, Z. physik. Chem. (B) **1** (1928) 385 und Z. Elektrochem. **35** (1929) 573. [3]) TH. SCHOON und H. KLETTE, erscheint demnächst.

einfachere Verhältnisse zu schaffen, wurden die Herstellungsverfahren so gewählt, daß sie auf mehrere Trägersubstanzen anwendbar waren.

Die Reduktion erfolgte aus platinchlorid-chlorwasserstoffsaurer Lösung bei niederer Temperatur; getrocknet wurde bei Zimmertemperatur im Hochvakuum.

a) *Pt*-Asbeste wurden nach dem Vorgehen von ZELINSKY[1]) durch Reduktion mit Formalin und Alkali hergestellt. Die *Pt*-Konzentration wurde variiert.

b) Al_2O_3-*Pt*-Katalysatoren wurden nach dem gleichen Verfahren wie die *Pt*-Asbeste hergestellt. Trägersubstanz war ein feinteiliges Al_2O_3 nach BROCKMANN[2]), wie es bei der chromatographischen Analyse verwandt wird.

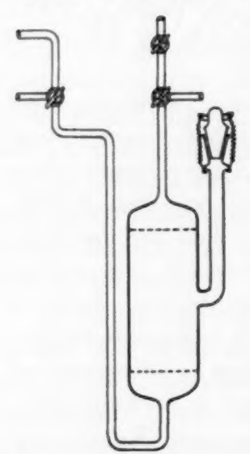


Abb. 1. Apparatur zur Herstellung von *Pt*-Silicagel-Katalysatoren.

c) Kohle-*Pt*-Kontakte wurden nach einem Verfahren von PACKENDORFF[3]) hergestellt. Die Reduktion erfolgte mit Elektrolyt-Wasserstoff einmal bei Zimmertemperatur, das andere Mal bei 300° C. Nach Angaben von PACKENDORFF soll der erstere sehr gut hydrieren, während der bei höherer Temperatur reduzierte Kontakt nicht hydriert, dagegen ausgezeichnet dehydriert. Diese Angaben beziehen sich auf das Gleichgewicht

$$C_6H_6 + 3H_2 \rightleftarrows C_6H_{12}.$$

d) Weiter wurden Kieselgel-*Pt*-Kontakte nach einem anderen Verfahren[4]) hergestellt. Dabei wurde zuerst das Reduktionsmittel von den Gelporen adsorbiert und danach die *Pt*-Salzlösung zugefügt. Im einzelnen wurde dabei folgendermaßen vorgegangen: In einer nach dem Gegenstromprinzip arbeitenden Apparatur (Abb. 1) wird das Kieselgel nach gründlicher Entgasung unter Erwärmung im *HV* mit *CO* beladen. Durch den Gasstrom wird das SiO_2-Pulver aufgewirbelt, so daß eine allseitige Beladung mit *CO* erfolgen kann. Danach wird in die gleiche Apparatur *Pt*-Salzlösung ein-

---

[1]) N. ZELINSKY und P. BORISOFF, Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924) 150.
[2]) Handelsware der Firma Merck „standardisiert nach BROCKMANN". [3]) PACKENDORFF und LEDER-PACKENDORFF, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 1388. [4]) DRP. 536074 Silica Gel Corp.

geleitet. An den mit Gas beladenen Stellen erfolgt dann eine Reduktion des *Pt*.

Ferner wurden käufliche *Pt*- bzw. *CuO*-Kieselgel-Kontakte untersucht.

2. Messung der katalytischen Aktivität.

a) Wasserstoffsuperoxydzerfall.

Zur Messung der katalytischen Aktivität eines Absorbens kann die Beschleunigung des Wasserstoffsuperoxydzerfalls bei Gegenwart des Katalysators benutzt werden. In Anlehnung an die von HONIG [1])

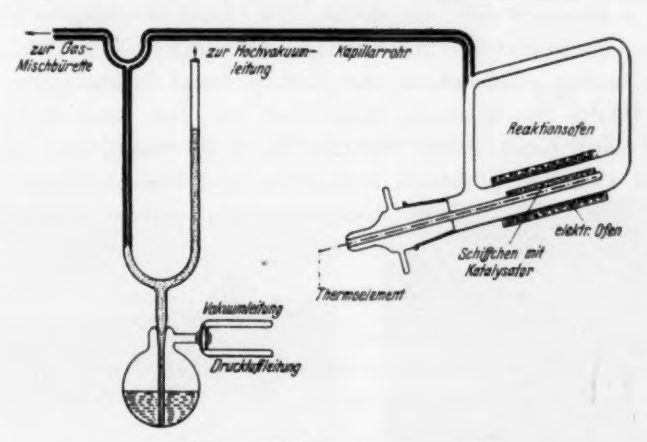


Abb. 2. Hydrierungsapparatur.

gegebene Methode wurde hier folgendermaßen vorgegangen: 1 g des Katalysators wurde mit 50 cm³ einer etwa 0·7 %igen H_2O_2-Lösung versetzt und 10 Minuten im Thermostaten auf 20° erwärmt. Dann werden Katalysator und überstehende Lösung rasch getrennt durch Filtration mittels Faltenfilter. In je 5 cm³ des Filtrates wird die Menge des noch unzersetzten H_2O_2 bestimmt durch Titration mit $^1/_{10}$ norm. $KMnO_4$-Lösung in saurem Medium.

b) Äthylenhydrierung [2]).

Zur Feststellung der Aktivität gegenüber der Äthylenhydrierung wurde die in Abb. 2 dargestellte Apparatur verwandt.

---

[1]) P. HONIG, Kolloid-Beih. **22** (1926) 345. [2]) Herrn Dr. H.-W. KOCH sprechen wir für wertvolle Mithilfe bei diesen Messungen unseren herzlichen Dank aus.

Bei dem Prozeß kann Hydrierung quantitativ und qualitativ sowie auch Dehydrierung ermittelt werden. Bei Vorhandensein eines Hydrierunsgkontaktes verläuft der Prozeß:

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$$

praktisch quantitativ.

Am Dehydrierungskontakt geht der Prozeß weiter:

$$C_2H_6 + H_2 \rightleftarrows 2CH_4.$$

In den Reaktionsraum des Hydrierofens wird bis zu 700 mm Druck *Hg*-Säule die Mischung $1 \cdot H_2 + 1 \cdot C_2H_4$, die vorher in einer Bürette gemischt wurde, eingeleitet. Die Druckabfallskurve als Zeitfunktion läßt direkt die Reaktionsgeschwindigkeit ermitteln.

Am besten erscheint es, die Halbwertszeit $t^{1/2}$ anzugeben, nach der die Hälfte der Mischung umgesetzt war. Der theoretische Endzustand wird dann durch 350 mm *Hg*-Säule angegeben, und die Differenz zwischen praktisch erreichtem und theoretischem Endzustand läßt auf Zersetzungswirkung des Katalysators, wahrscheinlich zu Methan, qualitative Schlüsse zu.

3. Die übermikroskopische Untersuchung.

Die elektronenmikroskopischen - Aufnahmen wurden mit dem Siemensschen[1]) Übermikroskop durchgeführt. Die Präpariermethode ist bereits bekannt[2]). Die angewandte Vergrößerung betrug teils um 20000, teils um 40000.

4. Ergebnisse.

a) Asbeste.

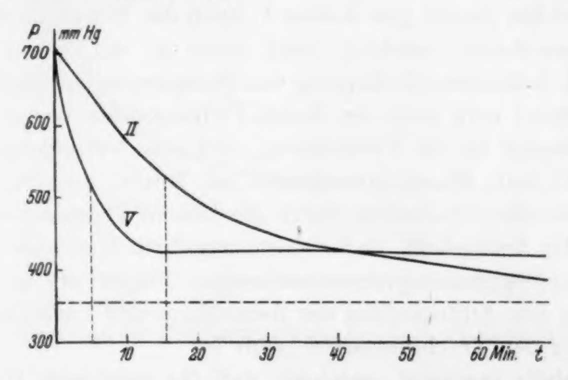
Genau wurden fünf Asbeste untersucht.

Tabelle 1.

Asbest	% Platin	$t^{1/2}$ Min.	Pro g *Pt*	% Dehydr.	Abbildung Nr.	Bemerkungen
I	5·1			0		Einzelne kleine Kristallite.
II	9·7	15·6	1·62	0	3 (Kurve I)	Sehr viele Einzelkristallite.
III	21·4		0·93	3·7	4	50% Einzelkristallite. 50% Konglomerate.
IV	26·7		0·75	14·3		
V	37·4	4·5	0·12	20	5 (Kurve I)	Konglomerate.

[1]) B. v. Borries und E. Ruska, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern 17 (1938) 99 und 107. Naturwiss. 27 (1939) 577. [2]) M. v. Ardenne, Elektronenübermikroskopie. Berlin 1940. S. 269.

Abb. 6 zeigt noch ergänzend die übermikroskopische Aufnahme eines käuflichen *Pd*-Asbestes.



Kurve I. p-t-Diagramm der Äthylenhydrierung an *Pt*-Asbest II und V.

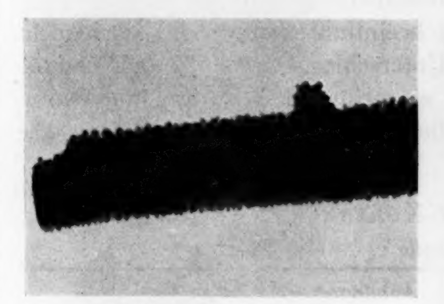


Abb. 3. *Pt*-Asbest; 9·7% *Pt*.
Vergr. elektronenoptisch 43000:1.



Abb. 5. *Pt*-Asbest; 37·4% *Pt*.
Vergr. elektronenoptisch 39000:1.

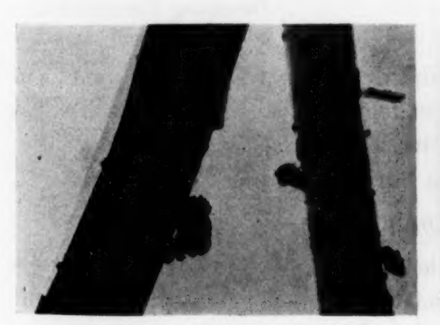


Abb. 4. *Pt*-Asbest; 21·4% *Pt*.
Vergr. elektronenoptisch 39000:1.

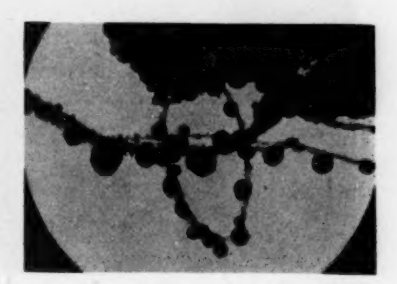


Abb. 6. Palladium-Asbest.
Vergr. elektronenoptisch 17000:1.

Solange das *Pt* überwiegend in Einzelkristalliten vorliegt, erfolgt vollständige Hydrierung. Sobald eine weitere Zersetzung des Äthans sich bemerkbar macht (bei Asbest V kann die Dehydrierung zu etwa 20% angenommen werden), wird auch in der elektronenmikroskopischen Aufnahme die Bildung von Konglomeraten des *Pt* bemerkt. Dieser Befund wird auch bei Kohle-*Pt*-Kontakten bestätigt.

Interessant ist die Feststellung, daß eine Vergiftung des Katalysators II mit Phosphortrichlorid bei 300° C eine Konglomeratbildung bewirkt, vermutlich durch die höhere Temperatur. PACKENDORFF hatte festgestellt, daß derart vergiftete Kontakte noch recht gutes Dehydrierungsvermögen aufweisen. Ferner erfolgt durch die Vergiftung eine Auflockerung der Asbestfaser und vielleicht auch eine Abrundung der Trachtelemente (Abb. 7).

Jedenfalls erscheint gesichert, daß für eine gute Hydrierungswirkung das *Pt* in einzelnen kleinen, gut ausgebildeten Kriställchen vorliegen muß. Inwiefern die Konglomeratbildung Dehydrierungs- und Zersetzungsprozesse günstig beeinflußt, kann dabei noch nicht entschieden werden. Der einzige Unterschied zwischen Konglomeraten und Einzelkriställchen sind die einspringenden Kanten und Korngrenzen bei den ersteren. Möglicherweise darf man in diesen die Dehydrierung lokalisieren.

b) Al_2O_3-*Pt*-Kontakte.

Tabelle 2.

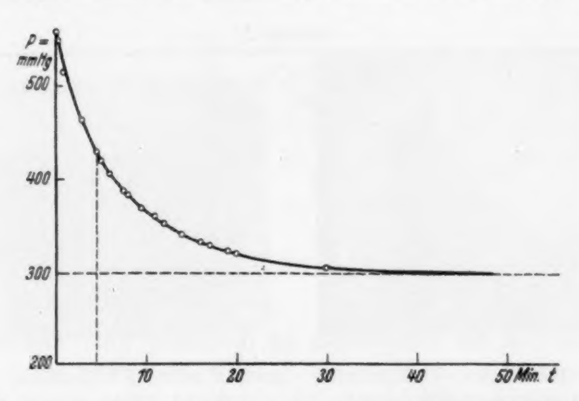
	% *Pt*	$t^{1/2}$ Min.	Pro g *Pt*	% Dehydr.	Abbildung Nr.	Bemerkungen
I	5·6	4·5	0·80	2·0	8, 9 (Kurve II)	
II	6·1	2 5	0·41	2·2		Durchweg Einzelkristalle
III	3·35				10	oder sehr lockere Agregate.

Die *Pt*-Kristalle auf Al_2O_3 sind durchweg trachtmäßig recht gut ausgebildet. Sie sind bevorzugt in feine Wabenstruktur des Trägers eingelagert. An den feinen Nadeln, welche das Al_2O_3 ebenfalls öfter aufweist, wurde eine Anlagerung von *Pt* nicht beobachtet.

c) Kohle-*Pt*-Kontakte.

Als Träger wurde Blutkohle verwendet, welche leider bereits spurenweise *Fe*-Einlagerungen hatte und demgemäß bereits nicht mehr als reiner Träger anzusprechen ist[1]).

[1]) TH. SCHOON und H. KLETTE, loc. cit.



Kurve II. *p*-*t*-Diagramm der Äthylenhydrierung am Al_2O_3-*Pt*-Kontakt mit 5·6% *Pt*.

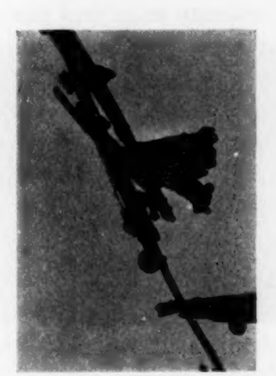


Abb. 7. *Pt*-Asbest vergiftet.
Vergr. elektronenoptisch 17000:1.



Abb. 8. Al_2O_3-*Pt*-Kontakt; 5·6% *Pt*.
Vergr. elektronenoptisch 17000:1.



Abb. 9. Al_2O_3-*Pt*-Kontakt; 5·6% *Pt*.
Vergr. elektronenoptisch 17000:1.

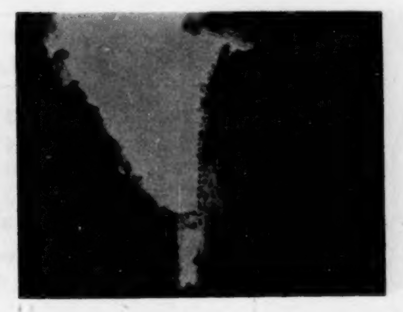


Abb. 10. Al_2O_3-*Pt*-Kontakt; 3·3% *Pt*.
Vergr. elektronenoptisch 39000:1.

Tabelle 3.

Präp.		% Pt	% H_2O_2 Zers.	$t^{1/2}$ (H_2O_2) Min.	Abb. Nr.	Bemerkungen
I	300° getemp. Dehydr.	10·9	99·7	2·6	11	Große Konglomerate mit glatten Flächen und Kanten.
II	100° getemp. Hydr.	11·4	52·4	4·8	12	Viele kleine Einzelkristalle.
III	100° getemp. Hydr.	11·7	37·9	6·6	13	Tracht schlecht ausgeprägt.

Der Einfluß der Temperatur ist in diesem Falle besonders deutlich. Bei niedriger Temperatur hergestellte Präparate, die nach Packendorff ausgezeichnet hydrieren, weisen feine und gleichmäßig in die Netze der Kohle eingebettete Kriställchen auf, während der bei 300° getemperte Kontakt große Konglomerate zeigt und nur noch dehydriert. Die Aktivitätsmessungen bestätigen die Packendorffschen Angaben. Die Beziehungen zwischen Trachtausbildung und Hydrierungseigenschaften sind also die gleichen wie bei den Asbesten.

Interessant war, zu beobachten, an welche Teile der Unterlage sich das Schwermetall anlagerte. Es waren immer dünne, netzartige Kohleplatten, in deren Poren sich die Einzelkristalle einlagerten. Eine mittlere Größe dieser Poren war bevorzugt, sehr feine Bezirke der Unterlage blieben meist ganz frei von *Pt*. Die Größe der Metallkriställchen scheint durch die Porengröße bestimmt zu werden.

Eine nähere Untersuchung dieser Netzstruktur bei den aktiven Kohlen wird in Bälde veröffentlicht werden[1]).

d) Silicagel-Kontakte.

Tabelle 4.

	% Pt	% H_2O_2 Zers.	$t^{1/2}$ (H_2O_2)	Abb. Nr.	Bemerkungen
Ia	Kieselgel $A + Pt$ 0·1	20·6	12·1		Wenige kleine Einzelkristalle.
Ib	Kieselgel $A + Pt$ 4·3	57·5	4·3	14	Konglomerate.
II	Kieselgel + CuO	23	10·8	15, 16	Wenige einzelne gute Kristalle.

Auch beim Silicagel[2]) zeigt sich die bevorzugte Ablagerung des Metalls bzw. Oxyds an mittelfeinen Strukturelementen des Trägers; das CuO zeigt dabei vorbildliche Trachtausbildung.

---

[1]) Th. Schoon und H. Klette, loc. cit. [2]) Für die Überlassung von Proben danken wir der Firma Gebr. Herrman (Köln) auch an dieser Stelle.



Abb. 11. Kohle-*Pt*-Kontakt; 300°.
Vergr. elektronenoptisch 39000:1.

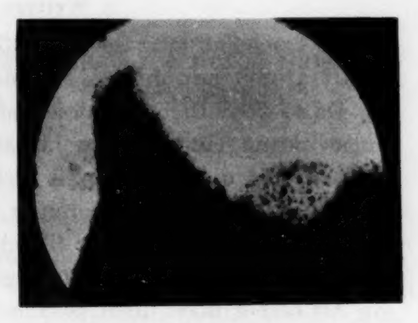


Abb. 12. Kohle-*Pt*-Kontakt; 100°.
Vergr. elektronenoptisch 17000:1.



Abb. 13. Kohle-*Pt*-Kontakt; 100°.
Vergr. elektronenoptisch 39000:1.



Abb. 14. SiO_2-*Pt*-Kontakt; 4·3% *Pt*.
Vergr. elektronenoptisch 17000:1.



Abb. 15. SiO_2-*Cu*-Kontakt.
Vergr. elektronenoptisch 17000 : 1.



Abb. 16. SiO_2-*Cu*-Kontakt.
Vergr. elektronenoptisch 17000 : 1.

5. Weitere Diskussion.

Es erscheint jetzt sicher, daß in der Tat die Eigenschaften von Katalysatoren mit ihrer Morphologie zusammenhängen.

Da so wesentliche Unterschiede, wie Hydrierungs- und Dehydrierrungswirkung, eindeutig trachtmäßig getrennt werden können, dürfen wir wohl für die Zukunft als Arbeitshypothese annehmen, daß die Herstellung von Katalysatoren in vielen Fällen zurückgeführt werden darf auf das Problem der Trachtbeeinflussung von Kristallen im Herstellungsprozeß durch Lösungsgenossen[1]) oder Beimengungen.

Als bisher noch nicht gesicherte These darf man vielleicht sogar sagen, daß eine größere Zahl von Metallen und Verbindungen durch entsprechende Trachtausbildung für den gleichen Zweck aktiv hergestellt werden kann.

Herrn Professor Dr. P. A. Thiessen sind wir für die Unterstützung der Arbeit sowie wertvolle Anregungen zu bestem Dank verpflichtet. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Apparaten.

---

[1]) P. A. Thiessen und Banthien, Chemie-Ingenieur I. 3. Teil. Leipzig 1933.

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie.)

Die photochemische Chlorierung und die durch Chlor sensibilisierte Oxydation von Pentachloräthan*).

Von

H.-J. Schumacher und W. Thürauf[1].

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 10. 5. 41.)

Die photochemische Chlorierung und die sensibilisierte Oxydation von C_2HCl_5 wurden zwischen 80° und 100° C untersucht. Die reine Chlorierung verläuft bei 90° C, einem Chlordruck von 190 und einem Druck des C_2HCl_5 von 35 mm Hg und einer absorbierten Lichtmenge von $1{\cdot}3 \cdot 10^{12}\, h\nu/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ mit einer Quantenausbeute von rund 400 Molekülen/$h\nu$. Das Geschwindigkeitsgesetz lautet:

$$\frac{d[C_2Cl_6]}{dt} = k[J_{\text{abs.}}]^{1/2}[Cl_2].$$

Der Mechanismus der Reaktion ist analog dem entsprechender Reaktionen. Sauerstoff hemmt die Reaktion. Die hierbei auftretende sensibilisierte Oxydation verläuft nach dem Gesetz

$$+\frac{d[CCl_3COCl]}{dt} = [J_{\text{abs.}}]\frac{[O_2]}{k' + k''[O_2]}.$$

Erhöhung des Gesamtdruckes wirkt in geringem Maße beschleunigend. Neben CCl_3COCl entstehen etwa 20% Phosgen. Die Quantenausbeute beträgt bei 90° C und Drucken von 40 mm C_2HCl_5 und je 100 mm Sauerstoff und Chlor 170 Moleküle/$h\nu$, bei gleichen Bedingungen aber in Gegenwart von 550 mm Sauerstoff etwa 350 Moleküle/$h\nu$. Die Geschwindigkeit der Oxydation nimmt mit steigender Temperatur langsam ab. Der Mechanismus der Reaktion wird aufgestellt.

Im Rahmen systematischer Untersuchungen[2]) über die Einwirkung von Halogenen auf aliphatische Kohlenwasserstoffe und die bei Anwesenheit von Sauerstoff auftretenden sensibilisierten Oxydationen dieser Stoffe war es von Interesse, die durch Chlor sensibilisierte Oxydation des Pentachloräthans kinetisch näher zu untersuchen. Es sollte das Geschwindigkeitsgesetz aufgefunden und versucht werden, den Reaktionsmechanismus aufzufinden, nach dem die Reaktion abläuft.

In einer von R. G. Dickinson und J. L. Carrico[3]) durchgeführten Arbeit über die durch Chlor sensibilisierte Oxydation des

---

*) Herrn Professor Bodenstein zum 70. Geburtstag gewidmet. [1]) D. 30.
[2]) H.-J. Schumacher, Angew. Chem. **49** (1936) 613; **53** (1940) 501. Z. Elektrochem. **42** (1936) 522. [3]) R. G. Dickinson und J. L. Carrico, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1473.

Tetrachloräthylens lag eine ähnliche Untersuchung vor. Jedoch streuten deren Versuchsergebnisse, wie sie selbst ausführten, dermaßen stark — die Quantenausbeuten analoger Versuche unterschieden sich etwa um den Faktor 2 ÷ 3 — daß von ihnen weder ein Geschwindigkeitsgesetz noch ein Reaktionsschema aufgestellt werden konnte. Aus ihren Untersuchungen läßt sich lediglich folgern, daß die Reaktion eine Kettenreaktion ist, deren Quantenausbeute, um einen Mittelwert anzugeben, bei 24° C, einem Druck von etwa 10 mm C_2Cl_4, 50 mm Cl_2 und 50 mm O_2, und einer absorbierten Lichtmenge von etwa $3 \cdot 10^{11}\ h\nu/\text{sec} \cdot \text{cm}^3$ einige Hundert Moleküle je absorbiertes Lichtquant beträgt.

Wie unsere Versuche zeigten, ist die Quantenausbeute der von uns untersuchten sensibilisierten Oxydation des Pentachloräthans von der gleichen Größenordnung. Es entstehen auch die gleichen Endprodukte, wie sie bei DICKINSON und CARRICO auftraten, nämlich etwa 20% Phosgen und 80% Trichloracetylchlorid.

Die Apparatur und die Durchführung der Versuche.

Die Apparatur war ähnlich der gebaut, die bereits an anderer Stelle von MÜLLER und SCHUMACHER[1]) beschrieben wurde. Als Reaktionsgefäß diente ein zylindrisches Quarzgefäß mit planen Stirnwänden (Länge 10 cm, Durchmesser 4·6 cm, Inhalt einschließlich Zuleitungen 170·6 cm³). Belichtet wurde mit einer Quarzquecksilberlampe von Heraeus, Hanau, die in end-on-Stellung brannte. Mit Hilfe geeigneter Blenden und der Filter GG 3 (2 mm stark), BG 12 (2 mm), BG 19 (2 mm), alle von Schott u. Gen., Jena, wurde ein homogenes, schwach konvergentes Strahlenbündel der Wellenlänge 4358 Å ausgesondert, dessen Intensität mit einer großen Flächenthermosäule (Fläche 38·3 cm²), die gegen eine Kohlenfadenlampe der Bureau of Standards, Washington D. C. geeicht war, gemessen wurde. Die Intensität des in das Reaktionsgefäß einfallenden Lichtes betrug $J_0 = 8 \cdot 10^{14}\ h\nu/\text{sec}$.

Darstellung und Reinigung der Gase.

Das verwendete Chlor war Bombenchlor. Es wurde in der üblichen Weise[2]) gereinigt und aufbewahrt. Der Sauerstoff wurde elektrolytisch hergestellt, und, wie schon des öfteren beschrieben[3])

---

[1]) K. L. MÜLLER und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 285.
[2]) K. L. MÜLLER und H.-J. SCHUMACHER, loc. cit. [3]) H.-J. SCHUMACHER und K. WOLFF, Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 161.

weiter behandelt. Das Pentachloräthan von der Firma Alexander Wacker, München, wurde zunächst, um es von Polymeren zu befreien, bei Atmosphärendruck und dann zur Trocknung bei kleinem Druck unter Ausschluß der Luft über Phosphorpentoxyd destilliert. Schließlich wurde es mehrere Male im Vakuum fraktioniert.

Die Versuche und ihre Ergebnisse.

a) Die reine Chlorierung.

Durch Vorversuche war festgestellt worden, daß im Licht der obengenannten Wellenlänge bei Abwesenheit von Sauerstoff eine Chlorierung des Pentachloräthans zu Hexachloräthan stattfindet.

Es war zwar mit Sicherheit anzunehmen, daß die photochemische Chlorierung analog dem allgemeinen Schema derartiger Reaktionen verläuft. Um jedoch das Geschwindigkeitsgesetz und auch die Quantenausbeute dieser Reaktion im Vergleich mit der sensibiliserten Oxydation zu kennen, wurden noch eine Anzahl von Versuchen ohne Zusatz von Sauerstoff durchgeführt.

Es zeigte sich, daß die Chlorierung für die angebenen Lichtverhältnisse und unter sonst vergleichbaren Bedingungen mit einer etwas höheren Geschwindigkeit verläuft, als die entsprechende Oxydation. Bei 90° C und Drucken an C_2HCl_5 von etwa 35 mm und an Cl_2 von etwa 190 mm betrug die Quantenausbeute rund 400 Moleküle je absorbiertes Lichtquant.

Es zeigte sich ferner, daß die Geschwindigkeit proportional mit der Wurzel aus der Lichtintensität und der 1. Potenz des Chlordruckes verläuft, während zum mindesten im untersuchten Druckgebiet oberhalb von 10 mm die Konzentration des C_2HCl_5 nicht in die Gleichung eingeht. Der Temperaturkoeffizient wurde nicht genauer bestimmt, doch zeigte sich in späteren Versuchen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur schwach zunimmt.

Das Geschwindigkeitsgesetz dürfte demnach wie folgt lauten:

$$\frac{d[C_2Cl_6]}{dt} = k[J_{\text{abs.}}]^{1/2} \cdot [Cl_2].$$

Als Reaktionsschema ergibt sich demnach das folgende:

1. $Cl_2 + h\nu = 2Cl$
2. $Cl + C_2HCl_5 = C_2Cl_5 + HCl$
3. $C_2Cl_5 + Cl_2 = C_2Cl_6 + Cl$
4. $C_2Cl_5 + C_2Cl_5 = C_2Cl_6 + C_2Cl_4$.

Als Gesschwindigkeitsgleichung der C_2Cl_6-Bildung erhält man hieraus:

$$\frac{d[C_2Cl_6]}{dt} = \frac{k_3}{\sqrt{k_4}} \sqrt{J_{\text{abs.}}} [Cl_2],$$

also eine Gleichung, die mit der experimentell gefundenen übereinstimmt, wenn man $\frac{k_3}{\sqrt{k_4}} = k$ setzt.

b) Der Einfluß von Sauerstoff auf die sensibilisierte Oxydation.

Die Chlorierung wird durch Sauerstoff gehemmt. Bei Anwesenheit größererer Mengen von Sauerstoff tritt sie gegenüber der Oxydation nach und nach zrück, um schließlich praktisch vollständig unterdrückt zu werden. So wurden, wie die Versuche 10 und 11 zeigen, bei einer Temperatur von 90° C und Drucken von etwa 50 mm Sauerstoff, 200 mm Chlor und 40 mm C_2HCl_5, also einem Verhältnis Chlor zu Sauerstoff von etwa 4 bis zum völligen Verbrauch des Pentychloräthans rund 25% hiervon zu Hexachloräthan chloriert. Bei Anwesenheit vergleichbarer Mengen von Sauerstoff und Chlor und in noch erhöhtem Maße bei einem Überschuß von Sauerstoff, nahm der Chlorgehalt während der Reaktion dagegen nur in geringem Maße ab, d. h., unter diesen Umständen findet die Chlorierung nur noch in sehr geringem Umfange statt. Vgl. Versuche 4, 6, 12.

Aus den gefundenen Ergebnissen war zu schließen, daß die Oxydation sich im wesentlichen durch die folgenden beiden Bruttogleichungen darstellen läßt:

$$\text{a)}\quad 2C_2HCl_5 + O_2 = 2CCl_3COCl + 2HCl$$

$$\text{b)}\quad C_2HCl_5 + O_2 = 2COCl_2 + HCl.$$

Die Reaktion verläuft demgemäß unter Druckänderung und kann manometrisch verfolgt werden. Um festzustellen, ob die bei der Reaktion gebildete Säuremenge der gemessenen Druckänderung entsprach, wurde bei einer Anzahl von Versuchen der Säuregehalt der Endprodukte titrimetrisch ermittelt. Gleichzeitig wurde, um den Chlorverbrauch festzustellen, auch der Gehalt an Chlor nach der Reaktion durch Titration bestimmt.

Das Verhältnis des gebildeten Trichloracetylchlorids zum Phosgen war innerhalb der Versuchsgenauigkeit konstant und betrug etwa 4 ÷ 5 : 1.

Die durch Titration ermittelte Säuremenge war meistens einige Prozent geringer, als dies der aus der Druckänderung errechneten

Säuremenge entsprach. Die Differenzen lagen jedoch innerhalb der Versuchsgenauigkeit, und es wurde deshalb nicht weiter untersucht, ob sie etwaigen Nebenreaktionen zuzuschreiben waren.

Der Einfluß des Pentachloräthans auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Wie die Versuche zeigen, bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit jeweils innerhalb eines Versuches nahezu bis zum Reaktionsende konstant. Es kann dementsprechend angenommen werden, daß die Konzentration des Pentachloräthans, sobald sie nur oberhalb einer gewissen Grenze, deren Wert bei etwa 5 mm liegt, ist, keinen wesentlichen Einfluß mehr auf die Geschwindigkeit ausübt. Die folgenden Versuche, bei denen die Anfangskonzentrationen des Pentachloräthans im Verhältnis 1:2 variiert wurden, bestätigen dies. Um sicher vor Kondensationen zu sein, wurde der Druck des Pentachloräthans im allgemeinen nicht über 40·0 mm *Hg* erhöht.

In den angegebenen Tabellen bedeutet Nr. die Versuchsnummer, T die Temperatur in Grad C, P den Gesamtdruck, C_2HCl_5, Cl_2, O_2 und CO_2 den Druck der jeweiligen Gase in Millimeter *Hg* bei Versuchstemperatur.

$\Sigma\Delta t$ ist die Zeit in Minuten, $\Sigma\Delta p$ die während dieser Zeit stattgefundene Druckänderung und $\Delta p/\Delta t$ die Druckänderung je Minute.

Die in den Versuchen unter „theor. Geschwindigkeit" angegebenen Werte wurden mit Hilfe des experimentell gefundenen Geschwindigkeitsgesetzes

$$+\frac{\Delta p}{\Delta t}=\frac{J_{abs.}\cdot[O_2]}{k'+k''[O_2]}$$

berechnet. Für die Konstanten wurden die später (S. 191) angegebenen experimentell gefundenen Werte verwendet. $J_{abs.}$, das absorbierte Licht, ist in Prozenten von J_0 und die Drucke sind in Millimeter *Hg* angegeben.

Nr. 1. $T=90°$ C, $C_2HCl_5=20{\cdot}0$ mm, $Cl_2=200{\cdot}0$ mm, $O_2=202{\cdot}7$ mm, $P=422{\cdot}7$ mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	Theor. Geschw.
0	0	0	—
3·5	1·2	0·34	0·32
11·5	3·5	0·31	0·32
19·0	5·9	0·30	0·32
25·0	7·8	0·31	0·32
∞	10·6	—	

Nr. 2. $T=90°$ C, $C_2HCl_5=20{\cdot}1$ mm, $Cl_2=201{\cdot}4$ mm, $O_2=202{\cdot}4$ mm, $P=423{\cdot}7$ mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	Theor. Geschw.
0	0	0	—
3	0·8	0·28	0·32
12	3·9	0·344	0·32
18	5·9	0·33	0·32
24	7·7	0·30	0·32
∞	10·5	—	

Nr. 3. $T = 90°$ C, $C_2HCl_5 = 40{\cdot}0$ mm, $Cl_2 = 200{\cdot}0$ mm, $O_2 = 200{\cdot}0$ mm, $P = 440{\cdot}0$ mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	Theor. Geschw.
0	0	0	—
10	3·5	0·35	0·32
20	7·0	0·35	0·32
32	11·2	0·35	0·32
44	15·2	0·35	0·32
53	18·2	0·35	0·32
∞	21·2	—	

Nr. 4. $T = 90°$ C, $C_2HCl_5 = 39{\cdot}8$ mm, $Cl_2 = 202{\cdot}0$ mm, $O_2 = 201{\cdot}0$ mm, $P = 442{\cdot}8$ mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	Theor. Geschw.
0	0	0	—
12	4·0	0·33	0·32
27	8·8	0·32	0·32
43	14·6	0·36	0·32
56	18·6	0·31	0·32
∞	20·5	—	

Die Titration ergab 201·2 mm Cl_2 und 119·0 mm Säure.

C_2HCl_5 (verbraucht)	Endprodukte	Säurebildung	Druckänderung
1. 37·0 mm	CCl_3COCl	3 · 37·0 = 111·0 mm	0·5 · 37·0 = 18·5 mm
2. 2·0 „	$COCl_2$	5 · 2·0 = 10·0 „	1 · 2·0 = 2·0 „
3. 0·8 „	C_2Cl_6	1 · 0·8 = 0·8 „	0 · 0·8 = 0·0 „
		Σ Säure = 121·8 mm	$\Sigma\Delta p$ = 20·5 mm

Der Einfluß des Chlors und der Lichtintensität auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Um den Einfluß der Chlorkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen, wurde dessen Konzentration im Verhältnis 1:9 geändert (Versuch Nr. 5, 6, 7, 8). Die Lichtabsorption in Abhängigkeit vom Chlordruck war experimentell bestimmt worden und wurde naturgemäß in Rechnung gestellt. Es zeigte sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei Berücksichtigung des geringen Einflusses des Gesamtdruckes vom Chlordruck nicht beeinflußt wird. Die

Nr. 5. $T = 90°$ C, $C_2HCl_5 = 40{\cdot}0$ mm, $Cl_2 = 50{\cdot}1$ mm, $O_2 = 200{\cdot}8$ mm, $P = 291{\cdot}0$ mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	Theor. Geschw.
0	0	0	0
30	2·1	0·07	0·086
60	4·6	0·08	0·086
96	7·5	0·08	0·086
135	10·9	0·08	0·086
174	14·1	0·08	0·086
∞	22·2	—	

Nr. 6. $T = 90°$ C, $C_2HCl_5 = 40{\cdot}0$ mm, $Cl_2 = 99{\cdot}7$ mm, $O_2 = 201{\cdot}0$ mm, $P = 347{\cdot}0$ mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	Theor. Geschw.
0	0	0	—
15	2·2	0·15	0·17
30	5·4	0·21	0·17
45	7·9	0·16	0·17
71	12·6	0·18	0·17
91	16·0	0·17	0·17
107	18·5	0·16	0·17
∞	22·3	—	

Die Titration ergab 98·9 mm Cl_2 und 125·7 mm Säure.

C_2HCl_5 (verbraucht)	Endprodukte	Säurebildung	Druckänderung
1. 34·7 mm	CCl_3COCl	3 · 34·3 = 104·1 mm	0·5 · 34·7 = 17·3 mm
2. 4·5 „	$COCl_2$	5 · 4·5 = 22·5 „	1 · 4·5 = 4·5 „
3. 0·8 „	C_2Cl_6	1 · 0·8 = 0·8 „	0 · 0·8 = 0·8 „
		Σ Säure = 127·4 mm	$\Sigma \Delta p$ = 21·8 mm

Nr. 7. $T = 90°$ C,
$C_2HCl_5 = 39·8$ mm, $Cl_2 = 100·0$ mm, $O_2 = 200·0$ mm, $P = 340·0$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	Theor. Geschw.
0	0	0	—
10	1·5	0·15	0·17
28	2·9	0·16	0·17
48	3·5	0·17	0·17
69	3·7	0·17	0·17
90	3·6	0·17	0·17
∞	7·0	—	

Konzentration des Chlors geht demgemäß nicht in die Geschwindigkeitsgleichung ein. Die Geschwindigkeit scheint vielmehr der Intensität des absorbierten Lichtes direkt proportional zu sein.

In folgendem Versuch Nr. 8, der mit 200·5 mm Sauerstoff und 404·0 mm Chlor durchgeführt wurde, beträgt der Gesamtdruck rund 650 mm. Bei diesem Druck wächst die Geschwindigkeit gegenüber einem Versuch mit einem Gesamtdruck von rund 250 mm allein durch die Druckerhöhung um etwa 10% (vgl. Versuche mit Kohlensäurezusatz, Nr. 18 und 19). Demgemäß ist mit dem theoretischen Wert der Reaktionsgeschwindigkeit 0·55, der mit der auf S. 187 angegebenen Gleichung ohne Berücksichtigung des Druckeinflusses berechnet wurde, nicht der experimentell gefundene Wert 0·64, sondern ein um 10% kleinerer, also etwa 0·57 oder 0·58 zu vergleichen.

Nr. 8. $T = 90°$ C,
$C_2HCl_5 = 40·0$ mm, $Cl_2 = 404·0$ mm, $O_2 = 200·5$ mm, $P = 644·5$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	Theor. Geschw.
0	0	0	—
6	2·4	0·65	0·55
12	6·3	0·64	0·55
18	10·1	0·64	0·55
24	13·9	0·64	0·55
31	16·7	0·64	0·55
37	18·6	0·30	0·55
∞	20·0	—	

Um den Einfluß der Lichtintensität auf die Reaktionsgeschwindigkeit endgültig zu ermitteln, wurde J_0 in Versuch Nr. 9 mit Hilfe einer Drahtgitterblende auf $^1/_3$ (genau das 0·303 fache) geschwächt. Durch Vergleich mit Versuch Nr. 8 ersieht man, daß die Geschwindigkeit hierdurch um etwa $^1/_3$ (genau das 0·337 fache) verringert wird. Bei einer genauen Proportionalität sollte man für die Geschwindigkeit in Versuch Nr. 9 0·194 erwarten, während 0·185 gefunden wurde.

Hiermit ist gezeigt, daß die Geschwindigkeit innerhalb der Versuchsgenauigkeit proportional der absorbierten Lichtmenge verläuft.

Nr. 9. $T = 90°$ C,
$C_2HCl_5 = 40·0$ mm, $Cl_2 = 402·4$ mm, $O_2 = 201·0$ mm, $P = 643·4$ mm,
$J = J_0 \cdot 0·303$.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	0	0
29	5·1	0·18
49	9·0	0·19
70	13·0	0·19
90	16·6	0·18
∞	19·4	—

Der Einfluß des Gesamtdruckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Um entscheiden zu können, ob der Gesamtdruck von Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist, wurden einige Versuche mit CO_2-Zusatz durchgeführt. Diese Versuche zeigten gegenüber den entsprechenden, bei einem niederen Gesamtdruck durchgeführten, eine geringe Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. So betrug z. B. bei den Versuchen Nr. 18 und 19, bei denen zu einem Gemisch von 40 mm C_2HCl_5, 100 mm Cl_2 und 100 mm O_2 etwa 450 mm CO_2 zugegeben und hierdurch der Gesamtdruck von 240 mm auf 692 und 695 mm erhöht wurde, der Geschwindigkeitszuwachs gegenüber dem entsprechenden Versuch ohne CO_2-Zusatz etwa 10%.

In Versuch Nr. 17, der mit 100 mm Cl_2 und 100 mm O_2 durchgeführt wurde, war nach 80 Minuten eine Druckänderung von 11·2 mm gefunden worden. Bei dem unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführten Versuch Nr. 18, bei dem 450 mm CO_2 zugesetzt waren, ergab sich der um etwa 10% höher liegende Wert von 12·4 mm.

Nr. 17. $T = 90°$ C, $C_2HCl_5 = 39·7$ mm, $Cl_2 = 100·9$ mm, $O_2 = 100·5$ mm, $P = 241·1$ mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\Sigma\Delta p$	Theor. Geschw.
0	0	0	—
22	2·9	0·13	0·13
46	6·4	0·15	0·13
72	10·2	0·14	0·13
101	14·4	0·14	0·13
123	17·7	0·15	0·13
∞	20·5		

Nr. 18. $T = 90°$ C, $C_2HCl_5 = 40·1$ mm, $Cl_2 = 100·8$ mm, $O_2 = 100·8$ mm, $CO_2 = 450·2$ mm, $P = 692·0$ mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	0	0
21	2·7	0·13
47	7·1	0·17
75	11·5	0·16
101	15·8	0·17
122	19·0	0·15
∞	21·4	—

Der Einfluß des Sauerstoffes auf die Reaktion.

Um den Einfluß des Sauerstoffdruckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen, wurde dessen Konzentration im Verhältnis 1:23 variiert. Es zeigte sich, daß sich der Einfluß des Sauerstoffdruckes ohne Berücksichtigung des, wie angegeben, geringen Gesamtdruckeinflusses durch folgenden Ausdruck gut darstellen läßt:

$$\frac{[O_2]}{k' + k''[O_2]}.$$

Der experimentell gefundene Wert der Konstanten beträgt, wenn $J_{abs.}$ in Prozent von J_0 und $[O_2]$ in Millimeter Hg angegeben werden, $k' = 6 \cdot 10^3$ und $k'' = 6 \cdot 10^3$.

Bei geringer Sauerstoffkonzentration ist demgemäß ein starker Einfluß desselben auf die Reaktionsgeschwindigkeit vorhanden. Er wird jedoch mit steigender Konzentration des Sauerstoffes immer geringer, um schließlich ganz zu verschwinden (vgl. Versuch Nr. 22, 10, 3 und 12).

Nr. 22. $T = 90°$ C, $C_2HCl_5 = 40·0$ mm, $Cl_2 = 199·7$ mm, $O_2 = 20·1$ mm, $P = 259·8$ mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$		Theor. Geschw.
0	0	0		
16	1·8	0·11	> 0·09	0·08
32	3·0	0·08		
47	4·2	0·08		0·07

Nr. 10. $T = 90°$ C, $C_2HCl_5 = 40·0$ mm, $Cl_2 = 200·0$ mm, $O_2 = 50·2$ mm, $P = 290·2$ mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	Theor. Geschw.
0	0	0	—
17	2·8	0·17	0·16
38	6·5	0·18	0·16
50	10·5	0·18	0·16
73	14·0	0·15	0·16
∞	16·5	—	

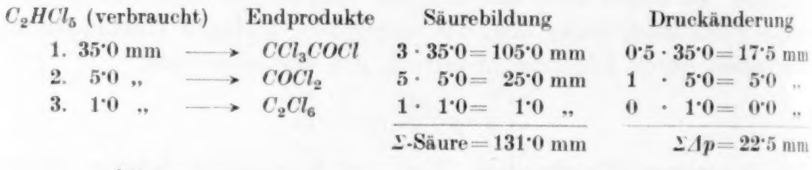
Die Titration ergab 187·7 mm Cl_2 und 104·1 mm Säure.

C_2HCl_5 (verbraucht)		Endprodukte	Säurebildung	Druckänderung
1. 26·4 mm	⟶	CCl_3COCl	3 · 26·4 = 79·2 mm	0·5 · 26·4 = 13·2 mm
2. 3·3 „	⟶	$COCl_2$	5 · 3·3 = 16·5 „	1 · 3·3 = 3·3 „
3. 10·4 „	⟶	C_2Cl_6	1 · 10·4 = 10·4 „	0 · 10·4 = 0·0 „
			Σ-Säure = 106·1 mm	$\Sigma \Delta p$ = 16·5 mm

Nr. 12. $T = 90°$ C, $C_2HCl_5 = 40·0$ mm, $Cl_2 = 200·0$ mm, $O_2 = 454·5$ mm, $P = 694·5$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	Theor. Geschw.[1]
0	0	0	—
10	4·4	0·44	0·40
19	8·4	0·44	0·40
29	12·7	0·43	0·40
39	16·7	0·40	0·40
48	20·2	0·40	0·40
∞	22·6		

Die Titration ergab 199·0 mm Cl_2 und 125·0 mm Säure.



C_2HCl_5 (verbraucht)		Endprodukte	Säurebildung	Druckänderung
1. 35·0 mm	⟶	CCl_3COCl	3 · 35·0 = 105·0 mm	0·5 · 35·0 = 17·5 mm
2. 5·0 „	⟶	$COCl_2$	5 · 5·0 = 25·0 mm	1 · 5·0 = 5·0 „
3. 1·0 „	⟶	C_2Cl_6	1 · 1·0 = 1·0 „	0 · 1·0 = 0·0 „
			Σ-Säure = 131·0 mm	$\Sigma \Delta p$ = 22·5 mm

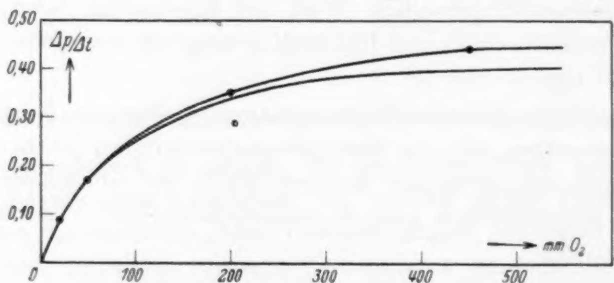


Abb. 1. Der Einfluß des Sauerstoffdruckes auf die Geschwindigkeit der Oxydation.

In Abb. 1 ist der Einfluß des Sauerstoffdruckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit dargestellt.

Auf der Ordinate sind die Reaktionsgeschwindigkeiten von Versuchen, die bei 90° und stets dem gleichen Druck an Pentachloräthan (40 mm) und Chlor (200 mm) aber verschiedenen Sauerstoffdrucken durchgeführt wurden, angegeben. Auf der Abszisse sind die O_2-Drucke aufgetragen.

[1]) Bei Berücksichtigung des Druckeinflusses ist dieser Wert um 10%, also auf 0·44 zu erhöhen.

Die obere Kurve wurde mit Hilfe der experimentell ermittelten Geschwindigkeiten konstruiert, während bei der unteren Kurve der vom wechselnden Gesamtdruck herrührende Einfluß in Abzug gebracht wurde.

Wie aus den Versuchen mit Kohlensäurezusatz hervorgeht, bewirkt eine Drucksteigerung von 250 mm auf 690 mm einen Geschwindigkeitszuwachs von etwa 10%. Demgemäß wurde die Reaktionsgeschwindigkeit bei 500 mm Sauerstoff und dem Gesamtdruck von 695 mm um 10% verringert, diejenige bei 200 mm Sauerstoff und dem Gesamtdruck von 440 mm um nur 5%, während die bei 50 mm Sauerstoff und dem Gesamtdruck 290 mm experimentell ermittelte Geschwindigkeit unverändert blieb.

Der Einfluß des Verhältnisses Cl_2/O_2 auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Um den etwaigen Einfluß des Verhältnisses Cl_2/O_2 auszuschalten — dieses ändert sich naturgemäß bei den meisten Versuchen, da größtenteils nur eine dieser Komponenten geändert und deren Einfluß ermittelt werden sollte — wurden einige Versuche mit konstantem Verhältnis durchgeführt (Versuch Nr. 3, 14, 16).

Es zeigte sich, daß unter Bedingungen, bei denen die Oxydation vorherrscht, sowohl bei konstantem, wie bei wechselndem Verhältnis von Cl_2/O_2 der Einfluß des Sauerstoffes wie der des Chlors auf die Reaktionsgeschwindigkeit immer in der oben angeführten Weise dargestellt werden kann, und somit das Verhältnis Cl_2/O_2 innerhalb der angewandten Konzentrationen die Oxydationsgeschwindigkeit nicht beeinflußt.

Nr. 14. $T = 90°$ C, $C_2HCl_5 = 40·0$ mm, $Cl_2 = 301·3$ mm, $O_2 = 302·2$ mm, $P = 643·5$ mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	Theor. Geschw.[1])
0	0	0	—
7	3·6	0·51 < 0·55	0·50
13	7·2	0·60	0·50
19	10·7	0·59	0·50
25	14·5	0·63 < 0·56	0·50
30	16·8	0·45	0·50
∞	22·1	—	

Nr. 16. $T = 90°$ C, $C_2HCl_5 = 40·0$ mm, $Cl_2 = 100·3$ mm, $O_2 = 101·5$ mm, $P = 241·8$ mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta p}$	Theor. Geschw.
0	0	0	—
24	3·4	0·14	0·13
48	6·8	0·14	0·13
73	10·5	0·15	0·13
100	14·4	0·14	0·13
122	17·5	0·14	0·13
∞	20·8	—	

[1]) Bei Berücksichtigung des Gesamtdruckes ist dieser Wert um 10%, also auf 0·55 zu erhöhen.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion und die Quantenausbeute.

Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurden Versuche bei 80°, 90° und 100° C durchgeführt (vgl. Versuch Nr. 3, 20 und 21). Wie aus den Versuchen hervorgeht, ist der Temperatureinfluß in diesem Gebiet nur gering.

Die Geschwindigkeit der sensibilisierten Oxydation nimmt mit steigender Temperatur langsam ab. Die Geschwindigkeit der Chlorierung nimmt dagegen zu. Es kann als sicher angesehen werden, daß mit steigender Temperatur die Sauerstoffhemmung geringer und bei genügend hoher Temperatur schließlich unwirksam wird. Dieses Gebiet ist jedoch nicht zu erreichen, da bereits vorher rein thermische Reaktionen in zu starkem Maße auftreten.

Nr. 20. $T = 80°$ C, $C_2HCl_5 = 40·0$ mm, $Cl_2 = 200·8$ mm, $O_2 = 204·5$ mm, $P = 445·3$ mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	0	0
10	3·4	0·34
21	7·4	0·36
32	11·5	0·36
43	15·5	0·36
54	19·0	0·32

Nr. 21. $T = 100°$ C, $C_2HCl_5 = 40·2$ mm, $Cl_2 = 199·5$ mm, $O_2 = 203·0$ mm, $P = 442·7$ mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	0	0
11	3·4	0·31
22	7·3	0·36
35	12·0	0·36
46	15·02	0·30
55	17·9	0·30

Die Quantenausbeuten für die verschiedenen Versuche lassen sich aus den gemessenen Werten für die absorbierte Lichtintensität und die jeweilige Reaktionsgeschwindigkeit leicht berechnen. Bei 90° C, etwa 40 mm C_2HCl_5 und je 100 mm Chlor und Sauerstoff beträgt sie rund 170 Moleküle/$h\nu$, bei Anwesenheit von 550 mm Sauerstoff und unter sonst gleichen Bedingungen steigt sie auf etwa 350 Moleküle/$h\nu$.

Der Einfluß geringer Mengen Sauerstoff auf die Geschwindigkeit der Chlorierung.

Wie schon erwähnt, hemmt Sauerstoff die Chlorierung während gleichzeitig die im vorhergehenden beschriebene sensibilisierte Oxydation einsetzt. Es fragt sich nun, ob bei Anwesenheit geringer Mengen Sauerstoff die sensibilisierte Oxydation entsprechend dem angegebenen Gesetz ab- und die reine Chlorierung in entsprechendem Maße zunimmt, oder ob die letztere auch weiterhin in stärkerem Maße gehemmt bleibt. Der erste Fall müßte dann eintreten, wenn der Sauerstoff lediglich die in dem Reaktionsschema für die sensibilisierte Oxydation

(S. 197) angegebene Wirkung ausübt[1]), also nur eine Reaktion mit C_2Cl_5-Radikalen eingeht.

Der zweite Fall, der offenbar bei der sensibilisierten Oxydation bzw. der Chlorierung des Tetrachloräthylens eintritt[2]), würde voraussetzen, daß der Sauerstoff noch eine zweite Möglichkeit, die Reaktion zu beeinflussen, besitzt.

Dickinson und Carrico nehmen als Erklärung dieser Erscheinung an, daß bei Gegenwart von viel O_2 eine Bildung von ClO_2 eintritt, das eine Oxydation über eine Kette bedingen soll, während bei wenig O_2 lediglich Bildung von C_2Cl_5 auftritt, daß ohne Kette oxydiert wird.

Da aber bekanntermaßen bei derartigen Reaktionen trotz aller Bemühungen noch niemals hat ClO_2 nachgewiesen werden können und da unsere sonstigen Beobachtungen und Erfahrungen, die wir bei derartigen Reaktionen machen konnten, dagegensprechen, glauben wir, diese Deutung von Dickinson und Carrico ablehnen zu müssen. Wir sind vielmehr der Ansicht, daß eine starke Hemmung, falls sie bei geringen O_2-Drucken auftritt, gegebenenfalls durch einen Wandeffekt gedeutet werden muß. Es ist durchaus möglich, daß bei Gegenwart selbst geringer Mengen von Sauerstoff durch Bildung einer Zwischenverbindung, z. B. eines Peroxydes, die dann an der Wand adsorbiert wird, diese in einen Zustand versetzt wird, die zum Abfangen von Kettenträgern besonders geeignet ist. Die Tatsache, daß der Kettenabbruch bei der sensibilisierten Oxydation des Tetrachloräthylens, wie auch des Pentachloräthans an der Wand vonstatten geht, spricht durchaus für diese Annahme. In diesem Falle hat man aber, selbst wenn erst ein kleiner Bruchteil der Radikale durch Sauerstoff weggefangen wird, noch einen zusätzlichen Kettenabbruch; denn nunmehr werden Kettenträger, die bei Abwesenheit von Sauerstoff im wesentlichen nur durch Reaktionen im Gasraum verschwinden konnten, auch an der aktivierten Wand verbraucht. Dementsprechend tritt auch dann noch eine Hemmung der Chlorierung auf, wenn die sensibilisierte Oxydation wegen zu geringen Sauerstoffgehaltes nur sehr langsam verläuft.

Man wird in diesem Falle also bei Versuchen frei von jedem Sauerstoff und solchen mit geringem Sauerstoffgehalt ein sprunghaftes Absinken der Chlorierungsgeschwindigkeit finden müssen.

[1]) Siehe auch W. Brenschede, Z. physik. Chem. (B) **41** (1938) 254.

[2]) R. G. Dickinson und J. L. Carrico, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1480 und C. Schott und H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. (B) im Druck.

Wir haben nun Versuche mit bestimmten Chlorgehalt und steigendem Sauerstoffzuschuß durchgeführt und die Geschwindigkeit der Chlorierung und der Oxydation bestimmt. Es wurden zwei Versuchsreihen mit stets dem gleichen Gehalt von etwa 35 mm C_2HCl_5 und 100 bzw. 200 mm Chlor durchgeführt, denen 3, 10, 20, 50 und 200 mm O_2 zugesetzt wurden. Die Ergebnisse zeigten mit aller Deutlichkeit, daß bei Zusatz kleiner Mengen Sauerstoff kein sprunghaftes Absinken der Geschwindigkeit der Chlorierung eintritt. Diese nahm vielmehr mit steigendem Sauerstoffgehalt langsam ab. Dem Sauerstoff kommt also tatsächlich nur die im Reaktionsschema angegebene Wirkung zu.

Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse.

Zusammenfassend läßt sich über die photochemische durch Chlor sensibilisierte Oxydation des Pentachloräthans folgendes sagen:

Im untersuchten Temperaturgebiet läßt sie sich durch zwei Bruttogleichungen (a) und (b) darstellen:

$$2C_2HCl_5 + O_2 = 2CCl_3COCl + 2HCl \quad \text{(a)}$$

$$C_2HCl_5 + O_2 = 2COCl_2 + HCl. \quad \text{(b)}$$

Das Verhältnis des gebildeten Trichloracetylchlorids zum Phosgen ist annähernd konstant und beträgt etwa 5:1, d. h. es werden rund 90% des Pentachloräthans zu Trichloracetylchlorid und 10% zu Phosgen umgesetzt.

Die Reaktion ist eine Kettenreaktion und folgt dem experimentell gefundenen Geschwindigkeitsgesetz

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{J_{\text{abs.}}[O_2]}{k' + k''[O_2]}.$$

Bei 90° C, einer absorbierten Lichtmenge von 1·3 $\cdot 10^{12}$ $h\nu$/sec·cm³ und Drucken von je 200·0 mm Chlor und Sauerstoff und 40·0 mm Pentachloräthan beträgt die Quantenausbeute etwa 250 Moleküle/$h\nu$.

Unter sonst gleichen Bedingungen steigert eine Erhöhung des Gesamtdruckes von 250 auf 650 mm die Geschwindigkeit um etwa 10%. Erhöhung der Temperatur setzt die Geschwindigkeit der Oxydation schwach herab.

Im Gegensatz zu vielen anderen sensibilisierten Oxydationen macht sich mit steigendem Verhältnis von Chlor zu Sauerstoff die Chlorierung schon relativ frühzeitig bemerkbar. So verlaufen z. B. bei 90° C, einer Chlorkonzentration von 200·0 mm und einer Sauerstoffkonzentration von 20·0 mm, Chlorierung und Oxydation mit vergleichbarer Geschwindigkeit.

Im folgenden soll nun versucht werden, ein Reaktionsschema zu finden, das sämtliche Versuchsergebnisse zu deuten vermag und zu dem angegebenen Geschwindigkeitsgesetz führt.

Die Reaktionen (1) und (2), nämlich die Bildung der Chloratome nach Lichtabsorption und die Reaktion der Cl-Atome mit dem Pentachloräthan unter Bildung eines Radikals liegen fest.

$$Cl_2 + h\nu = 2Cl \tag{1}$$

$$Cl + C_2HCl_5 = C_2Cl_5 + HCl. \tag{2}$$

Bei Abwesenheit von Sauerstoff schließt sich hieran die Reaktion (3′) des Radikals C_2Cl_5 mit einem Chlormolekül an.

$$C_2Cl_5 + Cl_2 = C_2Cl_6 + Cl. \tag{3'}$$

Bei Gegenwart von Sauerstoff tritt in Konkurrenz mit dieser Reaktion eine solche mit Sauerstoff (3) ein. Die Reaktion des C_2Cl_5 mit Sauerstoff erfolgt, wie die Versuche zeigen, mindestens um eine Größenordnung schneller als die mit Chlor. Hierbei entsteht eine Anlagerungsverbindung, deren Struktur nicht näher bekannt ist. Wahrscheinlich ist sie ein Peroxyd[1])

$$C_2Cl_5 + O_2 = P(C_2Cl_5O_2). \tag{3}$$

Dieses Peroxyd muß unter Bildung neuer Kettenträger die Endprodukte liefern. Da als solche Trichloracetylchlorid und Phosgen in konstantem Verhältnis auftreten, muß man dem Peroxyd zwei Zerfallsmöglichkeiten (4) zuschreiben. In einem Falle entsteht Trichloracetylchlorid und ClO als Kettenträger, im anderen Falle entsteht Phosgen und ein Cl-Atom[2]).

$$P \begin{cases} \nearrow CCl_3COCl + ClO \\ \searrow 2\,COCl_2 + Cl \end{cases} . \tag{4}$$

Wie die Versuche zeigen, zerfällt im allgemeinen etwa 10% des Peroxyds in Phosgen und 90% in Trichloracetylchlorid.

[1]) H.-J. Schumacher und W. Brenschede, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 257. [2]) Anmerkung: Rein formal kann man das Auftreten zweier Reaktionsprodukte auch bei einem einfachen Zerfall des Peroxyds erklären. In diesem Falle muß man dann dem ClO zwei Reaktionsmöglichkeiten zubilligen.

$$P \longrightarrow CCl_3COCl + ClO \tag{4}$$

$$ClO + C_2HCl_5 \begin{cases} \nearrow CCl_3COCl + HCl + Cl \\ \searrow CCl_3 + COCl_2 + HCl \\ \quad \downarrow \tfrac{1}{2} O_2 \\ \quad COCl_2 + Cl \end{cases} \tag{5'}$$

Der Kettenträger ClO reagiert mit einem weiteren Molekül Pentachloräthan unter Rückbildung eines Cl-Atoms.

$$ClO + C_2HCl_5 = CCl_3COCl + HCl + Cl. \quad (5)$$

Es handelt sich nun noch darum, den Kettenabbruch aufzufinden. Aus der Form der Geschwindigkeitsgleichung, nämlich dem Auftreten von $J_{abs.}$ in der ersten Potenz, folgt, daß er in bezug auf den Kettenträger nach der ersten Ordnung erfolgt.

Zunächst liegt die Vermutung nahe, daß das Peroxyd unter Zerfall ohne Bildung neuer Kettenträger die Kette abbricht. Diese Annahme genügt jedoch nicht, um den Einfluß des Sauerstoffes zu erklären. Bei geringen Sauerstoffkonzentrationen ist ja die Reaktionsgeschwindigkeit in starkem Maße von dessen Konzentration abhängig. Wie die Versuche ergaben, wurde dieses Verhalten durch den Ausdruck $\frac{[O_2]}{k' + k''[O_2]}$ wiedergegeben. Zur Erklärung dieses Verhaltens ist man genötigt, anzunehmen, daß außer dem Peroxyd noch ein Kettenträger, der mit Sauerstoff reagiert, am Kettenabbruch beteiligt ist.

Bei hohen Sauerstoffkonzentrationen, wenn diese Kettenträger nahezu quantitativ durch den Sauerstoff abgefangen werden, tritt der Kettenabbruch durch Verschwinden dieser Kettenträger völlig zurück gegenüber dem, der durch das Peroxyd selbst bedingt ist, während sich der erstere naturgemäß bei kleinen Sauerstoffkonzentrationen sehr wohl bemerkbar machen kann.

Als Kettenträger, der diesen Forderungen genügt, kommt hier nur das C_2Cl_5-Radikal in Frage. Man hat demgemäß für den Kettenabbruch die beiden folgenden Gleichungen anzunehmen.

$$C_2Cl_5 \rightarrow \text{Kettenabbruch (Wand)} \quad (6)$$

$$P \rightarrow \text{Kettenabbruch (Wand).} \quad (6')$$

Das Gesamtschema hat hiernach folgende Form:

$$Cl_2 + h\nu = 2Cl \quad (1)$$

$$Cl + C_2HCl_5 = C_2Cl_5 + HCl \quad (2)$$

$$C_2Cl_5 + O_2 = P(C_2Cl_5O_2) \quad (3)$$

$$P \begin{cases} \rightarrow CCl_3COCl + ClO \\ \rightarrow 2COCl_2 + Cl \end{cases} \quad (4)$$

$$ClO + C_2HCl_5 = CCl_3COCl + HCl + Cl \quad (5)$$

$$C_2Cl_5 \rightarrow \text{Kettenabbruch (Wand)} \quad (6)$$

$$P \rightarrow \text{Kettenabbruch (Wand).} \quad (6')$$

Rechnet man dieses Schema aus, indem man der Einfachheit wegen den Zerfall des Peroxyds in Phosgen unberücksichtigt läßt — dieser beträgt, wie angegeben, etwa 10% — so erhält man für die Bildungsgeschwindigkeit des Trichloracetylchlorids den Ausdruck:

$$\frac{d[CCl_3COCl]}{dt} = J_{\text{abs.}} \frac{[O_2]}{\frac{k_6}{2\,k_3} + \frac{k_6\,k_6'}{2\,k_3\,k_4} + \frac{k_6'}{2\,k_4}[O_2]},$$

der, wenn man

$$\frac{k_4\,k_6 + k_6\,k_6'}{2\,k_3\,k_4} = k' \qquad \frac{k_6'}{2\,k_6} = k''$$

setzt, mit dem experimentell gefundenen Gesetz übereinstimmt.

Der Einfluß des Gesamtdruckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit führt uns zu der Annahme, daß der Kettenabbruch an der Wand erfolgt. Da der Einfluß des Druckes nur gering ist, hat man anzunehmen, daß nicht jeder Stoß eines Kettenträgers bzw. des Peroxyds mit der Wand diese vernichtet, sondern daß dies nur in seltenen Fällen eintritt. Auf diese Weise dürfte die Diffusionsgeschwindigkeit nur von geringer Bedeutung und dementsprechend der Druckeinfluß ebenfalls nur gering sein.

Über die Größe der Konstanten selbst bzw. die Aktivierungswärmen der Teilreaktionen lassen sich nur wenige Angaben machen. k_2 ist ebenfalls wie k_5 nicht in der Endgleichung enthalten. Die Aktivierungswärme von (2) dürfte jedoch in derselben Größenordnung liegen, wie sie für Reaktionen dieser Art üblich ist, also etwa 5 bis 8 kcal betragen. Über k_6 und k_6' lassen sich keine genauen Angaben machen. Diese Konstanten entsprechen ja auch keinen eigentlichen chemischen Reaktionen. Was k_3 und k_4 angeht, so weiß man lediglich, daß (3) schnell, etwa zehnmal schneller verläuft als die entsprechende Reaktion mit Cl_2. Der Zerfall des Peroxyds (Reaktion (4)) dürfte ebenfalls nur eine geringe Aktivierungsenergie benötigen.

Frankfurt a. M., Institut für Physikalische Chemie der Universität.

April 1941.

Bücherschau.

W. Hückel, Lehrbuch der Chemie. 2. Aufl. Band 1: Anorganische Chemie. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom. Ges. 1940. XIX, 673 Seiten mit 69 Abb., 5 Tafeln und 1 farb. Spektraltafel. 16.— RM., Lw. 18.— RM.

Der erste Teil — Anorganische Chemie — des Lehrbuches der Chemie von Walter Hückel liegt in 2. Auflage vor.

Das Buch ist aus der für Anfänger gehaltenen Vorlesung über Experimentalchemie entstanden. Dadurch sind Inhalt und Aufbau weitgehend bestimmt.

Besonderer Wert ist auf eine ausführliche Erklärung aller allgemeinen Gesetze der Chemie gelegt, soweit sie für den Anfänger wichtig sind. Kenntnisse werden dabei, wie in dem ganzen Buch, so gut wie nicht vorausgesetzt.

Die Anordnung folgt, besonders im Anfang, vorwiegend dem Bedürfnis, diese Gesetze, zum Teil in geschlossenen Abschnitten und Unterabschnitten, leicht faßlich zu entwickeln an Hand von Beispielen, die allgemein naheliegenden oder technisch wichtigen Gebieten der stofflichen Chemie entnommen sind. Dabei ist auf die Systematik der Chemie, speziell auf das Periodische System bewußt weit mehr verzichtet, als es sonst in ähnlichen Vorlesungen oder gar in Lehrbüchern gebräuchlich ist.

Viele Zeichnungen, weiter zahlreiche geschichtliche und biographische Hinweise und sprachliche Erklärungen machen die Lektüre des Buches anschaulich und lebendig.

Die vorliegende 2. Auflage bringt einige Erweiterungen in den theoretischen Erklärungen, die Umarbeitung eines Abschnittes über Diffusion, die von der internationalen Kommission vorgeschlagene Nomenklatur für alle wichtigen Verbindungen (ohne auf die gebräuchlichen Namen zu verzichten) und weitere, kleinere Ergänzungen und Verbesserungen.

Was man in den 4 oder 5 Wochenstunden eines Semesters dem Anfänger an anorganischer Chemie, zusammen mit den notwendigsten theoretischen Grundlagen, bringen kann und bringen will, ebenso in welcher Anordnung man es bringen will, wird immer sehr weitgehend von der Person des Vortragenden abhängen. Diese persönliche Note überträgt sich stark, im vorliegenden Fall besonders stark, auf ein aus der Vorlesung heraus entstandenes Lehrbuch.

Zum Nach- und Mitarbeiten bei einer solchen Vorlesung wird das Buch wertvolle Dienste leisten können. Das für die Medizinstudierenden dieser Vorlesung Wichtige ist besonders gekennzeichnet. Für gedanklich interessierte und gewandte Leser wird sich das Buch als Einführung in die Chemie auch zum Selbststudium eignen.

Burckhardt Helferich.

Wilhelm Eitel, Physikalische Chemie der Silikate. 2., völlig neubearbeitete Aufl. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1941. VII, 826 S. 653 Abb. im Text. Geb. 56.70 RM., brosch. 54.— RM.

10 Jahre nach dem Erscheinen des Eitelschen Werkes liegt jetzt ein 2. Aufl. vor. Schon äußerlich gibt sie durch ihren fast verdoppelten Umfang zu erkennen,

daß auf dem Gebiet der Silikate im verflossenen Jahrzehnt sehr viel gearbeitet und erreicht worden ist. Tatsächlich wäre der Zuwachs selbst auf dem zusätzlichen Raum von beinahe 300 Seiten nicht unterzubringen gewesen, hätte der Autor sich nicht entschlossen, den Charakter des Buches abändernd, die lehrbuchartigen Kapitel der 1. Auflage, welche die kristallographischen Grundbegriffe und optischen Methoden betrafen, jetzt völlig zu streichen. An ihre Stelle ist eine Übersicht über die heute erschlossenen Gitterstrukturen der Silikate, die Isomorphie-Beziehungen, die kristallchemischen Grundgesetze und die Kristallarten der Tonmineralien getreten. Eine völlige Umarbeitung und Erweiterung erfuhr auch der Abschnitt über den schmelzflüssigen und glasigen Zustand, über den in den letzten Jahren wichtige grundlegende Arbeiten herausgekommen sind. Stark verändert und ausgebaut wurde das Kapitel über den kolloiden Zustand, in dem unter anderem die röntgenographischen und elektronenoptischen Untersuchungen von Kolloiden sowie die Adsorption und Diffusion in Silikatgelen neu dargestellt wurden. Im Abschnitt über Schmelzgleichgewichte, in dem die Schmelz- und Umwandlungserscheinungen im allgemeinen und im speziellen die Silikatsysteme behandelt werden, tritt der gewaltige Fortschritt hervor, der durch die umfangreichen systematischen Untersuchungen des Geophysikalischen Laboratoriums in Washington erreicht worden ist. Hier erscheinen jetzt auch die Systeme mit der Eisensilikatkomponente als ein neues wissenschaftlich wie technisch gleich wichtiges Forschungsergebnis. Auf dem Gebiet der technischen Silikatsysteme, das die Industrie des Glases, der Emaille und der Schlacken einschließt, sind bedeutende Fortschritte erzielt und in der Neuauflage entsprechend gewürdigt worden. Auch die der Keramik zugute kommenden Forschungen sind eingehender behandelt und durch Betrachtungen über die physikalische Chemie der Ton-Wasser-Gemische, die Mullitbildung, Magnesiumsilikatmassen u. a. m. bereichert worden. Eine Neubearbeitung und wesentliche Erweiterung hat das Kapitel über die hydraulischen Bindemittel erfahren. Hier gewinnt man den Eindruck, daß die Forschungen über die Konstitution der Klinker und über die Hydratation der Zemente nunmehr zu einem gewissen Abschluß gekommen sind.

Ganz allgemein gesehen, hat sich die Silikatchemie, die noch vor einem Menschenalter in den Kinderschuhen steckte und Problem über Problem barg, allmählich zu einem gut ausgebauten, wohlfundierten und stattlichen Gebiet entwickelt. Wir müssen Wilhelm Eitel besonders dankbar sein, daß er Mühe und Arbeit nicht gescheut hat, die für Wissenschaft und Technik gleich wichtige physikalische Chemie der Silikate in einem Werke, das an Vollständigkeit, Übersichtlichkeit und kritischer Beschreibung ein Muster darstellt, erneut bearbeitet zu haben.

R. Schwarz.

H. Sirk, Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker, eine Einführung in die Anwendungen der höheren Mathematik. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1941. VIII, 280 Seiten mit 126 Abbildungen. Geb. 12.— RM.

Eine Einführungsvorlesung über die praktische Anwendung der Mathematik auf physikalisch-chemische Probleme wird zur Zeit wohl an allen Deutschen Universitäten gehalten. Es gibt daher auch schon einige Lehrbücher auf diesem Gebiet. Von einem zusätzlichen Lehrbuch muß erwartet werden, daß es auf Grund langer Lehrererfahrung entstanden, in einfacher, anschaulicher Darstellung gerade den

Stoff und die Übungsbeispiele behandelt, die für den jungen Naturwissenschaftler besonders wichtig sind.

Ohne daß ein Vergleich mit den schon vorhandenen Lehrbüchern versucht werden soll, kann von dem neuen Lehrbuch gesagt werden, daß es die gestellten Bedingungen voll erfüllt. Ein Hochschullehrer, der auf diesem Gebiete Erfahrung besitzt, wird erfreut feststellen, daß nicht nur die Einfachheit der Ableitungen, die sich nie in nur den reinen Mathematiker interessierende Betrachtungen verliert, sondern auch die Auswahl der Übungsbeispiele gerade das ist, was der junge Chemiker mit durchschnittlichen Schulkenntnissen braucht, angefangen von der Einführung des Differentialquotienten bis zur Behandlung der wichtigsten Differentialgleichungen. Dabei konnten allerdings die an letzter Stelle besprochenen Probleme, die Gleichungen von Maxwell und von Schrödinger, nur andeutungsweise behandelt werden. Solche Aufgaben führen bei dem geringen Umfange des Buches, der eine ausführliche Behandlung verbietet, vielleicht schon etwas zu weit.

Recht zweckmäßig ist es, daß in einem Anhang ein kurzer Überblick über die wichtigsten Sätze der schon in der Schule gelehrten, aber später häufig teilweise wieder vergessenen elementaren Mathematik gegeben wird. *A. Magnus.*

A. Schulze, Metallische Werkstoffe für Thermoelemente. Beiträge zur Wirtschaft, Wissenschaft und Technik der Metalle und ihrer Legierungen, Heft 10. Berlin N. E. M. Verlag Dr. Georg Luttke 1940. VIII, 100 Seiten mit 65 Abbildungen. Kart. 8.40 RM.

Diesem für die Praxis geschriebenen Buche liegen die reichen Erfahrungen des Verfassers aus der Physikalisch-technischen Reichsanstalt zugrunde. Es gibt dem Leser, der Thermoelemente praktisch verwenden will, die Möglichkeit, sich zunächst theoretisch zu informieren und dann die für seinen speziellen Zweck best geeignete Kombination und die passende Meßmethode auszuwählen und sich vor Fehlerquellen zu hüten. Zahlreiche Zahlentafeln und Schaubilder erleichtern den Überblick. *A. Magnus.*

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.